

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/099357 A1

(51) 国際特許分類: C11D 3/395, 3/37, 7/54, 17/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/005700

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 7 日 (07.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒130-8644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金田 英之 (KANEDA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒130-8644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 宮前 喜隆 (MIYAMAE, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒130-8644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 永田 聡 (NAGATA, Satoru) [JP/JP]; 〒130-8644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLEACH COMPOSITION AND BLEACHING DETERGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物

(57) Abstract: A bleach composition characterized by comprising (a) a peroxide capable of generating hydrogen peroxide when dissolved in water, (b) a fiber powder insoluble or slightly soluble in water which is selected from among powdered cellulose, silk powder, wool powder, nylon powder, and polyurethane powder, and (c) (c-1) a bleaching activating catalyst and/or (c-2) a bleaching activator, and a bleaching detergent composition comprising (a) a peroxide capable of generating hydrogen peroxide when dissolved in water, (b) a fiber powder insoluble or slightly soluble in water which is selected from among powdered cellulose, silk powder, wool powder, nylon powder, and polyurethane powder, (c) (c-1) a bleaching activating catalyst and/or (c-2) a bleaching activator, and (d) a surfactant.

(57) 要約: (a) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物質、(b) 粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダー及び (c) (c-1) 漂白活性化触媒及び/又は (c-2) 漂白活性化剤を含有してなることを特徴とする漂白剤組成物。

(a) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物質、(b) 粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダー、(c) (c-1) 漂白活性化触媒又は (c-1) 漂白活性化触媒と (c-2) 漂白活性化剤、及び (d) 界面活性剤を含有してなる漂白洗浄剤組成物。

WO 2004/099357 A1

## 明 細 書

## 漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物

## 技術分野

- 5 本発明は、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に関し、より詳しくは、誤使用時の過酷な高濃度条件下においてもより効率的に衣類等の損傷、退色を抑制し、着色も生じずに高い漂白力を有する酸素系の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に関する。

## 10 背景技術

酸素系漂白剤は、色柄物に使用できるといった特徴を有しているため、衣料用漂白剤の主流となってきた。一方、酸素系漂白剤は、漂白力の点で塩素系漂白剤に比べて劣っており、その改善が必要といえる。

- 15 これまでも酸素系漂白剤の漂白力を向上させるために、有機過酸を利用する漂白活性化剤や金属原子を含有する漂白活性化触媒等、多くの研究がなされている。

漂白活性化剤は、過酸化水素と反応することにより、有機過酸に変換され、シミ汚れに高い漂白力をもたらすことはよく知られている。

- 20 一方、漂白活性化触媒を利用する方法は、Nature, VOL. 369 (1994) 637～639頁やJ. Am. Chem. Soc., VOL. 115 (1993) 1772～1773頁に報告されており、漂白液中で錯体が触媒的に過酸化水素を活性化し、シミ汚れに高い漂白効果をもたらすメカニズムが提唱されている。そのため、少量の錯体で効率的に高い漂白力を得ることができる。

- 25 しかし、これらの技術は、高い漂白力が得られる反面、衣類の洗浄を繰り返したり、組成物が直接衣類に高濃度で接触した場合には、衣類が薄くなったり、穴があくといった問題点や着色衣類を退色させるといった問題点が知られている。

この衣類の損傷や退色の原因としては、過酸化水素の異常分解によって生じる酸素活性種によるものと考えられている。

これら衣類の損傷や退色は、桶や洗濯槽等を用いてつけ置き漂白をする際に、粉末漂白剤が十分溶解されずに、衣類の上に溶け残った場合等に、高濃度の漂白剤や漂白活性化剤、漂白活性化触媒が衣類に接触した場合に顕著になる。

漂白活性化剤や漂白活性化触媒の衣類の損傷や退色抑制については、特開平 6  
5 - 0 5 7 2 9 7 号公報に、漂白活性化剤と酸性白土やベントナイト等の鉱物性物質を密着混合させることによる抑制技術、特表平 9 - 5 1 1 7 7 4 号公報に、触媒とジブチルヒドロキシトルエンやモノ-*t*-ブチルハイドロキノン等のラジカルトラップ剤との組み合わせによる抑制技術、特開平 9 - 1 3 7 1 9 6 号公報に、触媒と結晶性層状シリケートとの組み合わせによる抑制技術、特開平 9 - 0 2  
10 5 4 9 9 号公報に、触媒と粘土鉱物の組み合わせによる抑制技術が提案されている。

しかし、これらの技術では、高い漂白力を発揮しながら、着色を生じずに効率的に衣類等の損傷を抑制するには不十分であった。即ち、ラジカルトラップ剤を用いた抑制技術は、発生した酸素活性種を不活性化し、損傷や退色を抑制する技術  
15 である。その反面、酸素活性種と反応したラジカルトラップ剤が衣類に着色し、汚してしまうという欠点がある。一方、鉱物性物質や結晶性層状シリケート、粘土鉱物等の水不溶性物質を用いて漂白活性化剤や漂白活性化触媒と造粒することで衣類との距離を保ち、接触の機会を物理的に減少させる方法では、溶け難く、溶解性が十分に確保されず、十分な漂白効果が発揮されないことがある。また  
20 、十分に溶解されず、衣類に長時間接触している間に、漂白活性化剤や漂白活性化触媒が徐々に溶け出し、衣類近傍で高濃度になり、損傷や退色を生じる場合もあり、抑制効果としても不十分であった。

一方、特開 2 0 0 3 - 6 4 5 7 4 号公報に風合いの劣化防止を目的として、水不溶性固体粒子を含有する洗剤組成物、特表 2 0 0 2 - 5 0 2 4 5 6 号公報及び  
25 特開 2 0 0 0 - 1 9 2 0 9 8 号公報に崩壊剤としてセルロースを含有する洗剤が提案されている。

しかしながら、高い漂白力を有し、さらに衣類の損傷・着色や染料の退色を抑制する漂白剤及び漂白洗浄剤が望まれていた。

## 発明の開示

本発明は、誤使用時の過酷な条件下においても衣類等の損傷、退色を抑制し、着色も生じずに高い漂白力を有する酸素系の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物を提供することを目的とする。

- 5     本発明者は、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物中に特定の水不溶性又は水難溶性繊維パウダーを添加することによって、誤使用時の過酷な条件下においても、衣類等の損傷や退色を抑制し、着色も生じずに高い漂白力を有することが可能となることを見出した。

即ち、本発明者は、特定の水不溶性又は水難溶性の繊維パウダーが漂白活性化  
10    剤や漂白活性化触媒と衣類との物理的な距離を保ち、さらに、衣類の損傷や退色の原因である酸素活性種を不活性化するといった異なる効果を併せ持つことによって、効率的に衣類の損傷や退色を抑制できることを確認し、本発明を完成するに至った。

従って、本発明は下記漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物を提供する。

- 15    1. (a) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物、(b) 粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダー、及び(c) (c-1) 漂白活性化触媒及び/又は(c-2) 漂白活性化剤を含有してなることを特徴とする漂白剤組成物。
- 20    2. (a) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物、(b) 粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダー、(c) (c-1) 漂白活性化触媒又は(c-1) 漂白活性化触媒と(c-2) 漂白活性化剤、及び(d) 界面活性剤を含有してなる漂白洗浄剤組成物。
- 25    3. (d) 成分の含有量が10～50質量%であることを特徴とする2記載の漂白洗浄剤組成物。
4. (a) 成分が過炭酸ナトリウムであることを特徴とする1～3のいずれかに記載の組成物。
5. (a) 成分が、被覆過炭酸ナトリウムであることを特徴とする4記載の組成

物。

6. (b) 成分が粉末セルロースであることを特徴とする 1～5 のいずれかに記載の組成物。

7. (c-1) 成分を含有し、(c-1) 成分の漂白活性化触媒がマンガンを含むことを特徴とする 1～6 のいずれかに記載の組成物。

8. (c-1) 成分の漂白活性化触媒が(トリス(サリチリデンイミノエチル)アミン)-マンガン錯体であることを特徴とする 7 記載の組成物。

9. (c-1) 成分を組成物中に 0.001～1 質量%含有することを特徴とする 1～8 のいずれかに記載の組成物。

10. 10. (c-2) 成分を含有し、(c-2) 成分の漂白活性化剤が 4-デカノイルオキシ安息香酸又は 4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムであることを特徴とする 1～9 のいずれかに記載の組成物。

11. (c-1) 及び (c-2) 成分を含有し、(c-1) 成分の漂白活性化触媒が(トリス(サリチリデンイミノエチル)アミン)-マンガン錯体であり、(c-2) 成分の漂白活性化剤が 4-デカノイルオキシ安息香酸又は 4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムであることを特徴とする 1～9 のいずれかに記載の組成物。

12. (b) 成分と (c) 成分とを含む造粒物又は成型物を含有することを特徴とする 1～11 のいずれかに記載の組成物。

13. 造粒物又は成型物中に、バインダー化合物を含有することを特徴とする 12 記載の組成物。

14. バインダー化合物が平均分子量 2600～9300 のポリエチレングリコールであることを特徴とする 13 記載の組成物。

15. さらに、造粒物又は成型物中に界面活性剤を含むことを特徴とする 12～14 のいずれかに記載の組成物。

16. (b) 成分の含有量が、造粒物又は成型物中 3～50 質量%であることを特徴とする 12～15 のいずれかに記載の組成物。

17. (b) 成分の含有量が、組成物中 0.05～3 質量%であることを特徴とする 12～16 のいずれかに記載の漂白剤組成物。

18. (b) 成分の含有量が、組成物中0.005～1質量%であることを特徴とする12～16のいずれかに記載の漂白洗浄剤組成物。

以下、本発明をより詳細に説明する。本発明の漂白剤組成物は、(a) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物、(b) 粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダー及び(c) (c-1) 漂白活性化触媒及び/又は(c-2) 漂白活性化剤を含有し、本発明の漂白洗浄剤組成物は、(a) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物、(b) 粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダー、(c) (c-1) 漂白活性化触媒又は(c-1) 漂白活性化触媒と(c-2) 漂白活性化剤、及び(d) 界面活性剤を含有するものである。なお、これらの組成物は、粉末、顆粒、タブレット、ブリケット、シート又はバー等の固体状の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物として調製されるものである。

ここで、漂白剤組成物とは、主に衣類についた飲食物のシミ汚れや、長期間着用後に生じる衣類の黄ばみ汚れ等を落としたりするために、通常15分～2時間程度、桶や洗濯槽等でつけ置いたり、洗濯時に洗剤と共に添加して用いるものである。漂白洗浄剤組成物とは、主に日々着用することにより衣類に付着する皮脂汚れや黒ずみ汚れ、衣類に付着した飲食物の軽度なシミ汚れを落としたり、衣類の黄ばみを防止するために、通常洗濯機で5～15分間の洗濯に用いるものをいう。

漂白剤組成物と漂白洗浄剤組成物の違いは、漂白力を重視したのが漂白剤組成物で、漂白剤組成物よりは漂白力は劣るが、洗浄力を重視したのが漂白洗浄剤組成物である。よって、組成上の違いは、漂白成分(過酸化物、漂白活性化触媒及び/又は漂白活性化剤)の含有量に関しては、漂白剤組成物の方が多く、界面活性剤の含有量に関しては、漂白洗浄剤組成物の方が多くなっていることである。

本発明の(a)成分は、水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物である。

(a)成分の具体例としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム・3水和物等が挙げられ、使用時の溶解性や貯蔵時の安定性の点か

ら、過炭酸ナトリウムを用いるのが好ましい。過炭酸ナトリウムは、さらに貯蔵時の安定性を改善するために、被覆過炭酸ナトリウムがより好ましい。特にケイ酸及び／又はケイ酸塩とホウ酸及び／又はホウ酸塩とで被覆することが好ましい。具体的には、特許第2918991号公報等に記載されているように、ケイ酸及び／又はケイ酸アルカリ金属塩水溶液とホウ酸及び／又はホウ酸アルカリ金属塩水溶液等を噴霧して被覆したものや、パラフィンやワックス等の水不溶性有機化合物で被覆したものをを用いたり、非危険物化のために炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウム等種々の無機物等と粉体ブレンドして用いるのが好ましい。さらに界面活性剤の配合等により組成物中の水分が多い組成物、特に漂白洗浄剤組成物の場合には、過炭酸ナトリウムにケイ酸及びホウ酸ナトリウムでコーティングした被覆過酸化物を用いるのがより好ましい。これら過酸化物は1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。被覆過炭酸ナトリウムの製法は、特開昭59-196399号公報、USP4526698号（何れも過炭酸ナトリウムをホウ酸塩で被覆）の他に特開平4-31498号公報、特開平6-40709号公報、特開平7-118003号公報に掲載されている方法も挙げることができる。無機過酸化物の平均粒径は200～1000 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは300～800 $\mu\text{m}$ であり、溶解性及び安定性の両方を満たすために粒径125 $\mu\text{m}$ 未満の粒子及び1000 $\mu\text{m}$ を超える粒子は（a）成分中に10質量％以下であることが好ましい。ここで、平均粒径は、後述するふるいをを用いて粒度分布を求め、その粒度分布から算出する等の方法によって確認することができる。なお、漂白剤組成物においては過酸化物の安定性を考慮すると、水分が2質量％以下であることが好ましい。

本発明における（a）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、漂白剤組成物であれば、組成物中に20～90質量％が好ましく、より好ましくは25～90質量％、さらに好ましくは30～90質量％である。上記範囲を超えても衣類についたシミ汚れや、長期間着用後に生じた衣類の黄ばみ汚れに対して漂白効果が高まらない場合があり、上記範囲未満では頑固なしみ汚れに対して十分な漂白効果が得られない場合がある。漂白洗浄剤組成物であれば、組成物中に1質量％以上20質量％未満が好ましく、より好ましくは2質量％以上20質量％

未満である。上記範囲以上だと軽度なシミ汚れに対する漂白効果や衣類の黄ばみ防止効果がこれ以上高まらない場合があると同時に、十分な界面活性剤の含有量が確保できず十分な洗浄効果が得られない場合がある。また、上記範囲未満では、漂白洗浄剤組成物としては漂白効果が十分ではない場合がある。

- 5     本発明の（b）成分は、粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダーである。（b）成分は、主に衣類の損傷や退色抑制剤として働くものである。なお、ここでいう水不溶性又は水難溶性繊維パウダーとは、25℃脱イオン水100gに対する溶解度が0.1g未満の繊維パウダーであって、上記繊維をそのまま用いたり、凍結させたり、溶媒に分散させたりして粉碎機等を用いて粉碎、破砕したものである。
- 10

ここで、粉末セルロースとは、針葉樹や広葉樹等の木材、麻類やミツマタ、コウゾ、ガンピ、ワラ、バガス、タケ等の葉繊維、茎繊維、ジン皮繊維、モメンやキワタ、カボック等の種子毛繊維等を精製して用いたり、必要に応じて部分的に加水分解して用いたり、綿、麻、レーヨン等といった加工繊維を用いるものであり、非結晶性部分を有するものである。よって、旭化成工業（株）製のアビセルやセルフィア等のように、粉碎処理を行わず、加水分解のみでパウダー化することで、非結晶性部分を取り除いた微結晶セルロースは、本発明の（b）成分には含まれず、後述する比較例に示すように、衣類等の損傷、退色抑制効果が不十分である。この現象のメカニズムは明らかではないが、結晶性部分に比べて非結晶性部分の方が、過酸化物との相互作用が強いためであると推測している。また、セルロース分子中の官能基をカルボキシメチル基やヒドロキシエチル基等の各種官能基で化学修飾して水溶性を高めたカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）やヒドロキシエチルセルロース（HEC）、その架橋タイプである架橋型カルボキシメチルセルロースナトリウム（Ac-Di-Sol）等のセルロース誘導体は、水不溶性又は水溶性であっても本発明の（b）成分には含まれず、本発明の効果は得られない。即ち、本発明で用いられる粉末セルロースとは、第七版食品添加物公定書解説書（1999年、廣川書店）D-1083頁に記載されている微結晶セルロースやセルロース誘導体は含まれない。

15

20

25



上述したものの中でも、天然繊維の粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダーが好ましく、粉末セルロース、シルクパウダーがより好ましく、中でも粉末セルロースがとくに好ましい。

本発明における好適な水不溶性又は水難溶性繊維パウダーの具体的な例としては、KCフロックW-400G（日本製紙（株）製）、Arbocel BE-600/10、Arbocel HB120、Arbocel BE-600/30、Arbocel FD-600/30、Arbocel TF30HG、Arbocel BWW-40、Arbocel BC-200、Arbocel BE-600/20（レッテンマイヤー社製）、出光石油化学（株）製出光シルクパウダーや大東化成工業（株）製シルクパウダー、Elf Atochem社製2002EXDNATCOS Type-S等として市販されているものが挙げられる。

本発明において、上記水不溶性又は水難溶性繊維パウダーの大きさ、長さは、特に制限されるものではないが、平均粒径又は平均繊維長は、150  $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、100  $\mu\text{m}$ 以下のものがより好ましく、製造時の粉立ち等を考慮すれば、5  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、特に10  $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。ここで、本発明において、上記平均粒径、平均繊維長の測定方法は、特に制限されるものではなく、例えば、レーザー光散乱方式の粒度分布測定装置を利用して測定したり、日本薬局方に記載された粒度の試験に準じたふるい分けによる粒度分布から算出したり、電子顕微鏡法によって測定する等によって確認することができる。また、上記大きさの繊維パウダーは、市販品の中から上記範囲に含まれる品を選別してもよく、また、上記大きさになるように、粉碎したり、篩い分け等をしてよい。本発明では、日本薬局方に記載された粒度の試験に準じた篩い分けによる粒度分布から算出している。

25 本発明の（b）成分としては、上記水不溶性又は水難溶性繊維パウダーを1種で用いてもよいし、複数の水不溶性又は水難溶性繊維パウダーを任意の割合で混合して用いてもよい。

本発明において、（b）成分を後述の（c）成分と一緒に造粒物又は成型物にしない場合は、（b）成分の組成物中における含有量は、漂白剤組成物では5～

40質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。また、漂白洗浄剤組成物においては、1～10質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。上記範囲を超えても衣類の損傷や退色の抑制効果が高まらない場合があり、同時に漂白洗浄剤組成物では上記範囲を超えると十分な界面活性剤の含有量が確保できず十分な洗浄効果が得られない場合がある。また、上記範囲未満では衣類の損傷や退色の抑制効果が十分でない場合がある。

本発明において、(b)成分を後述の(c)成分と一緒に造粒物又は成型物にする場合は、(b)成分の組成物中における含有量は、漂白剤組成物では0.05～3質量%が好ましく、0.1～1質量%がより好ましい。また、漂白洗浄剤組成物においては、0.005～1質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

このように(b)成分と(c)成分がより近傍に存在する造粒物又は成型物とすることにより、比較的少量の(b)成分によって効率的に(c)成分による衣類の損傷や退色を抑制できるためより好ましい。

15 本発明の(c)成分は、漂白剤組成物の場合は(c-1)漂白活性化触媒及び／又は(c-2)漂白活性化剤であり、漂白洗浄剤組成物の場合は、(c-1)漂白活性化触媒が必須であって、(c-2)漂白活性化剤を含むことが好ましい。

漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に含まれる(c-1)漂白活性化触媒は、漂白液中において触媒的に作用し、過酸化物が存在している限り漂白効果を発現し続けるために少量で高い漂白効果が得られる反面、衣類の損傷や退色を生じる場合がある。(c-1)漂白活性化触媒は、銅、鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロム、バナジウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、タングステン、モリブデン等の遷移金属原子と配位子とが、窒素原子や酸素原子等を介して錯体を形成するものであって、含まれる遷移金属としては、コバルト、マンガン等が好ましく、特にマンガンが好ましい。

25 この場合、遷移金属原子と配位子の組み合わせによって化学量論的に生じる電荷と平衡する任意の対イオンが存在し、その場合好ましい対イオンとしては塩化物イオン、アンモニウムイオンである。

本発明における好ましい配位子としては、特開2000-144188号公報  
や特開2000-54256号公報、特開2000-34497号公報、特表2  
000-508011号公報、特表2000-500518号公報、特開平11  
-57488号公報、特開平11-106790号公報、特開平11-1718  
5 93号公報、特開平11-342341号公報、特表平11-507689号公  
報、特表平11-515049号公報、特表平11-507923号公報、特開  
平9-194886号公報、特開平8-231987号公報、特開平8-067  
687号公報、特表平8-503247号公報、特公平7-065074号公報  
、特公平7-068558号公報、特開平5-17485号公報、国際公開94  
10 /11479号パンフレット、国際公開93/15175号パンフレット、特表  
2002-530481号公報、特表2002-538268号公報、特表20  
00-515194号公報、特開2002-294290号公報に開示されてい  
る配位子等を挙げることができ、より具体的な配位子としては、カルボキシレー  
ト含有アミン、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンや  
15 これに類似する化合物、ポルフィンやポルフィリン、フタロシアニン及びそれら  
の骨格を有する水溶性又は水分散性誘導体、2, 2'-ジピリジル誘導体、1,  
10-フェナントロリン誘導体、アミン、トリス(サリチリデンイミノエチル)  
アミン、N, N'-エチレンビス(4-ヒドロキシサリチリデンイミネート)、  
13, 14-ジクロロ-6, 6-ジエチル-3, 4, 8, 9-テトラヒドロ-3  
20 , 3, 9, 9-テトラメチル-1H-1, 4, 8, 11-ベンゾテトラアザシク  
ロトリデシン、5, 12-ジメチル-1, 5, 8, 12-テトラアザ-ピシクロ  
[6, 6, 2]ヘキサデカン、5, 12-ジエチル-1, 5, 8, 12-テトラ  
アザ-ピシクロ[6, 6, 2]ヘキサデカン等が挙げられる。具体的な漂白活性  
化触媒としては、カルボキシレート含有コバルトアミン、トリス-μ-オキソー  
25 ビス[(1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)マンガ  
ン(IV)]ペンタフルオロりん酸塩、ポルフィン又はポルフィン誘導体マンガ  
ン錯体、ポルフィリン又はポルフィリン誘導体マンガン錯体、フタロシアニン又  
はフタロシアニン誘導体マンガン錯体、2, 2'-ジピリジル誘導体マンガ  
ン錯体、1, 10-フェナントロリン誘導体マンガン錯体、コバルトアミン、(トリ

ス（サリチリデンイミノエチル）アミン）－マンガン錯体、（N，N′－エチレンビス（4－ヒドロキシサリチリデンイミネート））－マンガン錯体、5，12－ジメチル－1，5，8，12－テトラアザピシクロ〔6，6，2〕ヘキサデカンマンガン（Ⅱ）クロリド、〔13，14－ジクロロ－6，6－ジエチル－3，4，8，9－テトラヒドロ－3，3，9，9－テトラメチル－1H－1，4，8，11－ベンゾテトラアザシクロトリデシン〕－鉄錯体等が挙げられる。本発明において、より好ましい漂白活性化触媒としては、トリス－μ－オキソ－ビス〔（1，4，7－トリメチル－1，4，7－トリアザシクロノナン）マンガン（ⅠV）〕ペンタフルオロりん酸塩、（トリス（サリチリデンイミノエチル）アミン）－マンガン錯体、（N，N′－エチレンビス（4－ヒドロキシサリチリデンイミネート））－マンガン錯体等であり、漂白力と衣類の損傷や退色の点から、好ましくは（トリス（サリチリデンイミノエチル）アミン）－マンガン錯体である。

本発明における（c－1）漂白活性化触媒の好ましい遷移金属原子と配位子とのモル量の比率は、1：1～1：4であり、この比率より配位子の割合が少ないと、錯体を形成していない遷移金属原子により過酸化水素が分解され、漂白効果の低下をもたらす場合がある。一方、この比率より配位子の割合が多くても漂白効果はそれ以上高まらず、不経済となる場合がある。

本発明において、（c－1）成分を前述の（b）成分と一緒に造粒物又は成型物にしない場合は、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物中における（c－1）成分の好ましい含有量は0.001～1質量％であり、漂白剤組成物では0.01～0.5質量％がより好ましく、漂白洗浄剤組成物では0.005～0.3質量％がより好ましい。上記範囲を超えても漂白効果がこれ以上高まらない場合があり、同時に衣類の損傷や退色の抑制が困難になる場合がある。また、上記範囲未満では十分な漂白効果が得られない場合がある。

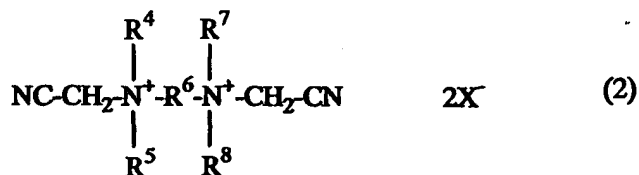
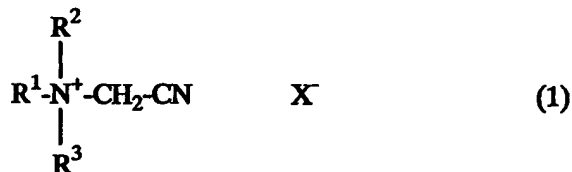
本発明において、（c－1）成分を前述の（b）成分と一緒に造粒物又は成型物にする場合は、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物中における（c－1）成分の好ましい含有量は0.001～1質量％であり、漂白剤組成物では0.1～1質量％がより好ましく、漂白洗浄剤組成物では0.01～0.5質量％がより好

ましい。

このように (b) 成分と (c-1) 成分がより近傍に存在する造粒物又は成型物の場合、(c-1) 成分をやや多めに配合でき漂白力を高めることができると共に、比較的少量の (b) 成分によって効率的に (c-1) 成分による衣類の損傷や退色を抑制できるためより好ましい。

本発明の漂白剤組成物に用いる (c-2) 漂白活性化剤は、有機過酸前駆体であり、過酸化水素等の過酸化物によって有機過酸を発生する化合物である。化学量論的に漂白効果を発現するため、(c-1) 漂白活性化触媒のような触媒的に作用するものとは異なり、高濃度配合する必要がある。その場合、(c-1) 漂白活性化触媒のような衣類の損傷は生じず、衣類の退色のみ発生する。漂白活性化剤の具体的な例としては、テトラアセチルエチレンジアミン、ペンタアセチルグルコース、オクタノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、デカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタノイルオキシ安息香酸、ノナノイルオキシ安息香酸、デカノイルオキシ安息香酸、ウンデカノイルオキシ安息香酸、ドデカノイルオキシ安息香酸、オクタノイルオキシベンゼン、ノナノイルオキシベンゼン、デカノイルオキシベンゼン、ウンデカノイルオキシベンゼン、ドデカノイルオキシベンゼン等が挙げられる。

また、下記一般式 (1)、(2) で表される化合物も挙げられる。



(式中、R<sup>1</sup>はエステル基、アミド基又はエーテル基で分断されていてもよい炭

素数1～6、好ましくは1～4、特に好ましくは1～3のアルキル基であり、R<sup>6</sup>はエステル基、アミド基又はエーテル基で分断されていてもよく、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1～8、好ましくは2～6のアルキレン基である。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基又はヒドロキシエチル基である。X<sup>-</sup>は陰イオンであり、好ましくはハロゲンイオン、硫酸イオン、脂肪酸イオン又は炭素数1～3のアルキル硫酸イオンである。)

また、漂白活性化剤から生成される有機過酸は、洗濯系で殺菌力を示し、衣類に残留する微生物の生菌数を減少させる効果も併せ持つ（宮前喜隆、松永聡、戸部聖一、高橋健治、吉村晴夫、阜月輝久、第28回洗浄に関するシンポジウム要旨集、p. 157～p. 165（1996））。殺菌力の点からみると、特にC8～C12の有機過酸を生成する漂白活性化剤が好ましい。これらの漂白活性化剤の具体例としては、デカノイルオキシ安息香酸、ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、中でも漂白効果の点から4-デカノイルオキシ安息香酸、4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムがより好ましい。退色抑制効果の点からは、4-デカノイルオキシ安息香酸、4-ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

本発明において、(c-2)漂白活性化剤は、貯蔵時の保存安定性の点から、造粒物又は成型物として配合されることが好ましい。造粒物又は成型物中に(b)成分や(c-1)成分を含有しない場合の造粒物又は成型物中の(c-2)漂白活性化剤の含有量は、好ましくは30～95質量%、より好ましくは50～90質量%である。含有量がこの範囲外では造粒した効果が十分に得られ難くなる場合がある。

これらはポリエチレングリコールや炭素数12～20の飽和脂肪酸や重量平均分子量1000～1000000のポリアクリル酸やその塩から選ばれるバインダー化合物を用いて造粒物又は成型物にすることが好ましい。ポリエチレングリコールとしては好ましくはポリエチレングリコール1000～20000（平均分子量500～25000）で、より好ましくは平均分子量2600～9300

、特に好ましくは平均分子量7300～9300のものが良好である。また、炭素数12～20の飽和脂肪酸としては、好ましくは炭素数14～20、より好ましくは炭素数14～18の飽和脂肪酸である。なお、本発明におけるポリエチレングリコールの平均分子量は、化粧品原料基準（第2版注解）記載の平均分子量を示す。また、ポリアクリル酸やその塩の重量平均分子量は、ポリエチレングリコールを標準物質とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値である。このようなバインダー物質は造粒物中に0.5～30質量%、好ましくは1～20質量%、より好ましくは5～20質量%使用する。

また、該造粒物には漂白活性化剤の洗濯浴中での溶解性を改善するためにポリオキシアルキレンアルキルエーテル、オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩又はポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩あるいはこれらの混合物等の界面活性剤と併用するのが好ましく、造粒物中の含有量は、好ましくは0～50質量%、より好ましくは3～40質量%、特に好ましくは5～30質量%である。ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、アルキル基の炭素数は10～15が好ましく、好ましくはエチレンオキサイド（以下EOと略す）及び／又はプロピレンオキサイド（以下POと略す）の付加体である。平均付加モル数はEO、PO、あるいはEOとPOの混合の何れも場合も、合計で好ましくは4～30、より好ましくは5～15であり、EO／POのモル比は、好ましくは5／0～1／5、より好ましくは5／0～1／2である。オレフィンスルホン酸塩としてはアルキル基の炭素数が14～18である $\alpha$ -オレフィンスルホン酸のナトリウム又はカリウム塩が好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸塩としてはアルキル基の炭素数が10～14である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム又はカリウム塩が好ましい。また、アルキル硫酸エステル塩としては、アルキル基の炭素数が10～18であり、しかもナトリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましく、特にラウリル硫酸エステルナトリウム又はミリスチル硫酸エステルナトリウムが好ましい。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩としては、炭素数10～18のアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩が好ましく、またナトリウム塩が良好である。ここでオキシエチレン基の平均重合度（

以下、平均重合度をPOEで示す)は1~10、好ましくは1~5が良好であり、特にポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム(POE=2~5)、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸エステルナトリウム(POE=2~5)が良好である。

- 5 本発明では上記漂白活性化剤の造粒物を任意の方法で製造することができる。また、バインダー物質は予め融解して添加することで好ましい結果を得ることができる。バインダー物質は40~100℃、好ましくは50~100℃、より好ましくは50~90℃で融解させて添加する。これらは均一になるまで攪拌混合された後、通常の造粒機により製剤化される。好ましい造粒法として押し出し造粒を挙げることができ、平均粒径が500~5000μm、好ましくは500~3000μmの造粒物にすることが好ましい。また、その他の造粒法としてはブリケット機による錠剤形状にすることも好ましい造粒法として挙げることができる。

- ここで、上記漂白活性化剤は、貯蔵中に漂白剤又は漂白洗浄剤中のアルカリ成分と水分の存在により加水分解を生じ、漂白及び殺菌効果が失われることが知られている。そこで、本発明において、上記漂白活性化剤は、このような分解を防ぐために、上記バインダーや界面活性剤に加えて、フィルム形成性重合体、ゼオライト等と混合して造粒物として配合することがより好ましい。

- 本発明の漂白活性化剤は、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物において漂白活性化触媒と造粒物又は成型物として使用することもできる。

- 本発明において、(c-2)成分を前述の(b)成分と一緒に造粒物又は成型物にしない場合は、漂白剤組成物中における(c-2)成分の含有量は、0.1~5質量%が好ましく、より好ましくは0.1~3質量%、漂白洗浄剤組成物中における(c-2)成分の含有量は、0.05~3質量%が好ましく、0.1~1質量%がより好ましい。上記範囲を超えても漂白効果がこれ以上高まらない場合があり、同時に衣類の退色の抑制が困難になる場合がある。また、上記範囲未満では十分な漂白効果が得られない場合がある。

本発明において、(c-2)成分を前述の(b)成分と一緒に造粒物又は成型物にする場合は、漂白剤組成物中における(c-2)成分の含有量は、0.1~



10 質量%が好ましく、より好ましくは0.2～5質量%、漂白洗浄剤組成物中における(c-2)成分の含有量は、0.05～5質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましい。

5 このように(b)成分と(c-2)成分がより近傍に存在する造粒物又は成型物の場合、(c-2)成分をやや多めに配合でき漂白力を高めることができると共に、比較的少量の(b)成分によって効率的に(c-2)成分による衣類の退色を抑制できるためより好ましい。

また、前述したように(c)成分による衣類の損傷や退色の抑制、貯蔵時における過酸化物の分解抑制をより向上させるには、(b)成分と(c)成分ができる限り近くに存在するとより効果的である。その方法としては、(b)成分及び(c)成分を含む造粒物又は成型物を形成するか、あるいは(c)成分を含む造粒物あるいは成型物を予め調製した後、(b)成分又は(b)成分に適宜加えた成分で被覆する等の方法が挙げられる。この中で調製の簡便さと製造コストと考えあわせると、(b)成分と(c)成分とを含む造粒物又は成型物としては、  
10 バインダー化合物を含むのが好ましく、調製の簡便さと製造コストに加えて、(c)成分やバインダー化合物の溶解性を向上させるためには、バインダー化合物及び界面活性剤の両方を含む造粒物又は成型物として用いるのが特に好ましい。

また、(c)成分の溶解性を向上させ、効率的に高い漂白力を発揮させるために、(c)成分を溶剤等に溶解、分散させた後、(b)成分に含浸又は噴霧し造粒してもよい。  
20

造粒物又は成型物に用いるバインダー化合物の例としては、ポリエチレングリコール1000～20000(平均分子量500～25000)や炭素数12～20の飽和脂肪酸や重量平均分子量1000～1000000のポリアクリル酸やその塩等を用いることができ、融点50～65℃のポリエチレングリコール4000(平均分子量2600～3800)～6000(平均分子量7300～9300)がより好ましく、特にポリエチレングリコール6000(平均分子量7300～9300)が好ましい。  
25

造粒物又は成型物に用いる界面活性剤の例としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤のいずれから選ぶこ

とができ、これらは1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。  
特に好ましい界面活性剤としては、炭素鎖長12～15でエチレンオキサイド平均付加モル数5～25のポリオキシエチレンアルキルエーテル、炭素数10～20のアルキル硫酸塩又はアルケニル硫酸塩、炭素鎖長14の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム、炭素鎖長12～16でエチレンオキサイド平均付加モル数5  
5 ～30の脂肪酸メチルエステルエチレンオキサイド付加物、炭素鎖長12～18の脂肪酸アルカノールアミド、アミノオキサイド等である。

造粒物又は成型物を調製する場合、調製の簡便さと製造コストに加えて、(c)  
(c)成分やバインダー化合物の溶解性を向上させる点から、バインダー化合物と界  
10 面活性剤の組み合わせとしては、炭素数14の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウムとポリエチレングリコール6000又はラウリル硫酸ナトリウムとポリエチレングリコール6000の組み合わせが好ましい。

さらに、製造性を向上させるために、造粒物又は成型物中に硫酸ナトリウムや4  
ホウ酸ナトリウム等の無機物や、クエン酸ナトリウム等の有機酸塩を添加する  
15 ことが好ましい。

造粒物の作製方法は、特に制限されないが、造粒方法の例としては、バインダー化合物と共に(b)成分や(c)成分、必要に応じて界面活性剤等を混練機、  
押出機を用いて、直径1mm程度のヌードル状に押し出し成形後、粉碎機で粉碎  
造粒を行ったり、溶融したバインダー化合物に(b)成分や(c)成分、必要  
20 に応じて界面活性剤等を溶解、分散させ、ミキサー中で冷却、固化させて、塊状物を調製後、粉碎造粒して造粒物を作製する方法が挙げられる。

また、攪拌造粒機、容器回転型造粒機又は流動床造粒機等を用いて、(b)成分、  
(c)成分や界面活性剤等を混合後、該混合物を流動化させながらバインダー化合物を添加して造粒する方法も挙げられる。

25 造粒物の粒径は、特に制限されないが、溶解性、安定性等を考慮すれば、平均粒径が200～1200 $\mu$ m、特に300～1000 $\mu$ mが好ましい。この範囲未満では貯蔵時の過酸化物の安定性に悪影響がでる場合があり、またこの範囲を超えると溶解性が悪く、十分な効果が得られない場合がある。ここで、平均粒径は、後述するふるいを用いて粒度分布を求め、その粒度分布から算出する等の方

法によって確認することができる。

成型物の作製方法は、例えば、(b)成分、(c)成分、バインダー化合物、必要に応じて界面活性剤等を混合機や混練機等で混合、混練した後、押出成型機を用いて、多孔ダイスやスクリーンを通して押し出し、切断して、ペレット状の  
5 成型物とする方法が挙げられる。

また、(b)成分、(c)成分、バインダー化合物、必要に応じて界面活性剤等を混合後、打錠機やブリケッティング機で圧縮成形し、必要に応じて、さらに粉砕機で粉砕して大きさを調整する方法も使用できる。この他、漂白剤組成物又は漂白洗浄剤組成物がタブレット型の場合には、(b)成分、(c)成分、バインダー化合物や必要に応じて界面活性剤等の混合物を予め調製し、多層錠剤を調製する方法に準じて、該混合物と漂白剤組成物又は漂白洗浄剤組成物中の残りの成分とを打錠機(臼)に供給して、圧縮成形し、漂白剤組成物又は漂白洗浄剤組成物を調製してもよい。  
10

本発明において、(b)成分を(c)成分と一緒に造粒物又は成型物にする場合は、(b)成分の造粒物又は成型物中の含有量は3～50質量%が好ましい。  
15 さらに、(b)成分と(c)成分とバインダー化合物とを含有する造粒物又は成型物を含む漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物の場合、(b)成分/(c)成分/バインダー化合物の造粒物又は成型物中の各々の含有量は、3～50質量%/3～90質量%/5～94質量%が好ましく、5～30質量%/5～70質量%/10～90質量%がより好ましい。(b)成分は、衣類に対する損傷や退色の点から上記範囲が好ましく、(c)成分は漂白効果及び衣類に対する損傷や退色の点から上記範囲が好ましく、バインダー化合物は製造性や形状保持、溶解性の点から上記範囲が好ましい。  
20

さらに、(c)成分やバインダー化合物をすみやかに溶解させる為に造粒物又は成型物に界面活性剤を含有するのが好ましい。造粒物又は成型物中に含まれる界面活性剤の含有量は、1～20質量%が好ましく、より好ましくは1～10質量%である。上記範囲を超えても溶解性がそれ以上向上しない場合があり、上記範囲未満では溶解性が不十分で漂白効果に悪影響を与える場合がある。造粒物に界面活性剤を含有する場合は、バインダー化合物の含有量から界面活性剤の含有  
25

量を減らして調整すればよい。

さらに、衣類の損傷や退色防止効果を高める目的の為に、4-メトキシフェノール等のラジカルトラップ剤を含有する場合は、造粒物又は成型物中1質量%以上10質量%未満含有するのが好ましく、より好ましくは1～5質量%である。

- 5 また、押し出し造粒法で造粒物や成型物を調製する場合には、粘度調整を行い製造性を向上するために、クエン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、4ホウ酸ナトリウム等の有機又は無機塩を含有する場合や、粉碎助剤としてA型ゼオライト等のアルミノ珪酸塩を含有する場合は、造粒物又は成型物中3～50質量%含有するのが好ましく、より好ましくは5～40質量%である。ラジカルトラップ剤や有機又は無機塩を含有する場合は、界面活性剤を含有する場合と同様に、バインダー化合物の含有量からラジカルトラップ剤や有機又は無機塩の含有量を減らして調整すればよい。

その他に美観を付与の目的の為に、顔料や染料を含有する場合も同様、バインダー化合物の含有量から顔料や染料の含有量を減らして調整すればよい。

- 15 (b) / (c-1) / バインダー化合物を含有する造粒物又は成型物を含む漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物の場合の造粒物又は成型物中の各成分の含有量は、好ましくは3～50質量% / 3～30質量% / 20～94質量%である。さらに好ましくは5～30質量% / 5～20質量% / 50～90質量%である。(b)成分が上記範囲を超えると造粒や成型が困難になったり、造粒物や成型物の強度が低下し造粒又は成型した効果が小さくなる場合があり、上記範囲未満では
- 20 (c-1)成分による衣類の損傷や退色を十分抑制できない場合がある。また、(c-1)成分は上記範囲を超えても漂白効果が高まらない場合があると同時に、衣類への損傷や退色が困難になり、上記範囲未満では十分な漂白効果が得られない場合がある。一方、バインダー化合物は、上記範囲を超えると(c-1)成分が溶解するまでに長い時間を要し、十分な漂白効果が得られないばかりでなく、
- 25 多くの造粒物を組成物に配合する必要が生じる為に不経済になる場合がある。また、上記範囲未満では造粒又は成型するのが困難になる場合がある。

(b) / (c-2) / バインダー化合物を含有する造粒物又は成型物を含む漂白剤組成物の場合の造粒物又は成型物中の含有量は、好ましくは3～20質量%

／50～90質量％／7～30質量％である。さらに好ましくは5～15質量％／55～85質量％／10～30質量％である。(b)成分の含有量は上記範囲を超えても衣類の退色抑制効果が飽和する場合がある。また、上記範囲未満では衣類の退色抑制効果が不十分な場合がある。また、(c-2)成分は(c-1)成分に比べて高濃度で含有するのが好ましく、上記範囲未満では十分な漂白効果が得られない場合があり、上記範囲を超えても漂白効果が高まらない場合がある。

一方、バインダー化合物は、上記範囲を超えると、(c-2)成分が溶解するまでに長い時間を要し、十分な漂白効果が得られないばかりでなく、多くの造粒物を組成物に配合する必要が生じる為に不経済になる場合がある。また、上記範囲未満では造粒又は成型するのが困難になる場合がある。

本発明中の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物では、漂白力及び殺菌力の点から(c)成分として(c-1)成分と(c-2)成分を併用するのが好ましい。この場合、特に(c-1)成分の漂白活性化触媒は、(トリス(サリチリデンイミノエチル)アミン)－マンガン錯体、(c-2)成分の漂白活性化剤は、4-デカノイルオキシ安息香酸又は4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムであることが好ましい。

(b)／(c-1)／(c-2)／バインダー化合物を含有する造粒物又は成型物を含む漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物の場合の造粒物又は成型物中の(b)成分の含有量は、好ましくは3～50質量％、より好ましくは5～30質量％である。(b)成分の含有量が上記範囲を超えると造粒や成型が困難になったり、造粒物や成型物の強度が低下し、造粒又は成型した効果が小さくなる場合がある。また、上記範囲未満では(c-1)成分や(c-2)成分による衣類の損傷や退色を十分抑制できない場合がある。また、造粒物又は成型物中の(c-1)成分と(c-2)成分の合計の含有量は、3～90質量％が好ましく、5～70質量％がより好ましく、かつ(c-1)成分と(c-2)成分の含有比率が1／2～1／7であることが好ましい。(c-1)成分と(c-2)成分の合計の含有量が上記範囲を超えても漂白効果が高まらない場合があると同時に(c-1)成分や(c-2)成分による衣類の損傷や退色の抑制が不十分になる場合があ

る。上記範囲未満では、十分な漂白効果が得られない場合がある。また、漂白効果、殺菌効果の点からは上記(c-1)成分と(c-2)成分の含有比率が好ましい。バインダー化合物の含有量は、製造性や形状保持、溶解性の点から、5～94質量%が好ましく、より好ましくは10～90質量%である。

5 本発明の(d)成分は界面活性剤である。(d)成分の界面活性剤は漂白洗浄剤組成物の場合は必須であり、漂白剤組成物の場合は含むことが好ましい。界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

10 アニオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) 炭素数8～18のアルキル基を有する直鎖又は分岐鎖のアルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS又はABS)。

(2) 炭素数10～20のアルカンスルホン酸塩。

(3) 炭素数10～20の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩(AOS)。

15 (4) 炭素数10～20のアルキル硫酸塩又はアルケニル硫酸塩(AS)。

(5) 炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド(モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1)を、平均0.5～10モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(又はアルケニル)基を有するアルキル(又はアルケニル)エーテル硫酸塩(AES)。

(6) 炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド(モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1)を、平均3～30モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(又はアルケニル)基を有するアルキル(又はアルケニル)フェニルエーテル硫酸塩。

(7) 炭素数2～4のアルキレンオキシドのいずれか、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシド(モル比EO/PO=0.1/9.9～9.9/0.1)を、平均0.5～10モル付加した炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル(又はアルケニル)基を有するアルキル(又はアルケニル)エーテルカル

ボン酸塩。

(8) 炭素数10～20のアルキルグリセリルエーテルスルホン酸のようなアルキル多価アルコールエーテル硫酸塩。

(9) 炭素数8～20の飽和又は不飽和 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はそのメチル、エチルもしくはプロピルエステル( $\alpha$ -SF又はMES)。

(10) 長鎖モノアルキル、ジアルキル又はセスキアルキルリン酸塩。

(11) ポリオキシエチレンモノアルキル、ジアルキル又はセスキアルキルリン酸塩。

(12) 炭素数10～20の高級脂肪酸塩(石鹼)。

10 これらのアニオン界面活性剤は、ナトリウム、カリウムといったアルカリ金属塩や、アミン塩、アンモニウム塩等として用いることができる。また、これらのアニオン界面活性剤は混合物として使用してもよい。

アニオン界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)のアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)や、AOS、 $\alpha$ -SF、AS、AESのアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)、高級脂肪酸のアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)等を好適なものとして挙げるることができる。

ノニオン界面活性剤としては、従来より洗剤に使用されているものであれば、特に限定されることなく、各種のノニオン界面活性剤を使用することができる。

20 ノニオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げるることができる。

(1) 炭素数6～22、好ましくは8～18の脂肪族アルコールに炭素数2～4のアルキレンオキサイドを平均3～30モル、好ましくは4～20モル、さらに好ましくは5～17モル付加したポリオキシアルキレンアルキル(又はアルケニル)エーテル。この中でも、ポリオキシエチレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル(又はアルケニル)エーテルが好適である。ここで使用される脂肪族アルコールとしては、第1級アルコールや、第2級アルコールが挙げられる。また、そのアルキル基は、分岐鎖を有していてもよい。脂肪族アルコールとしては、第1級アルコールが好ましい。

(2) ポリオキシエチレンアルキル (又はアルケニル) フェニルエーテル。

(3) 長鎖脂肪酸アルキルエステルのエステル結合間にアルキレンオキサイドが付加した、例えば下記一般式 (3) で表される脂肪酸アルキルエステルアルコキシレート。



(式中、 $R^9CO$ は、炭素数6～22、好ましくは8～18の脂肪酸残基を示し、 $OA$ は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の炭素数2～4、好ましくは2～3のアルキレンオキサイドの付加単位を示し、 $n$ はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、一般に3～30、好ましくは5～20の数である

10  $R^{10}$ は炭素数1～3の置換基を有してもよい低級アルキル基である。)

(4) ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル。

(5) ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル。

(6) ポリオキシエチレン脂肪酸エステル。

(7) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油。

15 (8) グリセリン脂肪酸エステル。

(9) 脂肪酸アルカノールアミド。

(10) ポリオキシエチレンアルキルアミン。

(11) アルキルグリコシド

(12) アルキルアミノオキサイド

20 上記のノニオン界面活性剤の中でも、融点が40℃以下でHLBが9～16のポリオキシエチレンアルキル (又はアルケニル) エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル (又はアルケニル) エーテル、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドが付加した脂肪酸メチルエステルエトキシレート、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドが付加した脂肪酸メチルエステルエトキシプロポキシレート等が好適に用いられる。また、こ  
25 れらのノニオン界面活性剤は1種又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

なお、本発明におけるノニオン界面活性剤のHLBとは、Griffinの方法により求められた値である (吉田、進藤、大垣、山中共編、「新版界面活性剤



ハンドブック」、工業図書株式会社、1991年、第234頁参照)。

また、本発明における融点とは、JIS K8001「試薬試験法通則」に記載されている凝固点測定法によって測定された値である。

カチオン界面活性剤としては、従来より洗剤において使用されるものであれば、  
5、特に限定されることなく、各種のカチオン界面活性剤を使用することができる。  
カチオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) ジ長鎖アルキルジ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

(2) モノ長鎖アルキルトリ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

(3) トリ長鎖アルキルモノ短鎖アルキル型4級アンモニウム塩

10 (上記長鎖アルキルは炭素数12~26、好ましくは14~18のアルキル基、  
短鎖アルキルは炭素数1~4、好ましくは1~2のアルキル基、ベンジル基炭素  
数2~4、好ましくは2~3のヒドロキシアルキル基、又はポリオキシアルキレ  
ン基を示す。)

両性界面活性剤としては、従来より洗剤において使用されるものであれば、特  
15 に限定されることなく、各種の両性界面活性剤を使用することができる。

なお、本発明は上記界面活性剤に限定されるものではなく、これらを1種又は  
2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

漂白洗浄剤組成物中に含まれる(d)成分の界面活性剤の含有量は、十分な洗  
浄性能を付与する点から、漂白洗浄剤組成物中に好ましくは10~50質量%、  
20 より好ましくは15~40質量%、さらに好ましくは15~35質量%である。  
また、アニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の合計量は、界面活性剤全量の  
50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上が  
さらに好ましい。

(d)成分は、漂白剤組成物の場合、造粒物又は成型物中だけでなく、漂白剤  
25 組成物中に疎水性成分(香料等)の溶解性向上や衣類への浸透性向上の目的の為  
にさらに漂白洗浄剤組成物に使用の界面活性剤を配合することができる。その含  
有量としては、0.1~15質量%が好ましく、より好ましくは0.2~10質  
量%である。

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物中には、上記(a)、(b)、(

c)、(d)成分に加えて、必要に応じて各種添加剤等を配合することができる。具体的には、下記に示す。

### (I) 洗浄性ビルダー

また、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に含まれる他の成分として、無機及び有機の洗浄性ビルダーが挙げられる。

#### (I) - 1 無機ビルダー

無機ビルダーとしては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、結晶性層状珪酸ナトリウム（例えばク  
10 ラリアントジャパン社製の商品名 [Na-SKS-6] ( $\delta\text{-Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ )) 等の結晶性アルカリ金属珪酸塩、非晶質アルカリ金属珪酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の硫酸塩、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩化物、オルソリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、メタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、フィチン酸塩等のリン酸塩、結晶性アルミノ珪酸塩、無  
15 定形アルミノ珪酸塩、炭酸ナトリウムと非晶質アルカリ金属珪酸塩の複合体（例えばRhodia社の商品名 [NABION15]）等が挙げられる。

無機ビルダーの中では、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、アルミノ珪酸塩が好ましい。

アルミノ珪酸塩としては、結晶質、非晶質（無定形）のいずれのものも用いる  
20 ことができるが、カチオン交換能の点から結晶性アルミノ珪酸塩が好ましい。結晶性アルミノ珪酸塩としてはA型、X型、Y型、P型ゼオライト等が好適に配合でき、平均一次粒子径は0.1~10 $\mu\text{m}$ が好ましい。結晶性アルミノ珪酸塩の含有量は、漂白洗浄剤組成物の1~40質量%が好ましく、2~30質量%が洗浄力及び流動性等の粉体物性の点で特に好ましい。

25 結晶性アルカリ金属珪酸塩を漂白洗浄剤組成物中に配合する場合は、0.5~40質量%が好ましく、より好ましくは1~25質量%、さらに好ましくは3~20質量%、特に好ましくは5~15重量%含有することが洗浄力の点から好ましい。

#### (I) - 2 有機ビルダー

有機ビルダーとしては、たとえば、ニトリロトリ酢酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸塩、 $\beta$ -アラニンジ酢酸塩、アスパラギン酸ジ酢酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩等のアミノカルボン酸塩；セリンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸塩、ジヒドロキシエチルグリシン塩等のヒドロキシアミノカルボン酸塩；ヒドロキシ酢酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩等のヒドロキシカルボン酸塩；ピロメリット酸塩、ベンゾポリカルボン酸塩、シクロペンタンテトラカルボン酸塩等のシクロカルボン酸塩；カルボキシメチルタルトロン酸、カルボキシメチルオキシサクシネート、オキシジサクシネート、酒石酸モノ又はジサクシネート等のエーテルカルボン酸塩；ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸、アクリル酸-アリルアルコール共重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリグリオキシル酸等のポリアセタールカルボン酸塩、ヒドロキシアクリル酸重合体、多糖類-アクリル酸共重合体等のアクリル酸重合体及び共重合体；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、テトラメチレン1, 2-ジカルボン酸、コハク酸、アスパラギン酸等の重合体又は共重合体；デンプン、セルロース、アミロース、ペクチン等の多糖類酸化物やカルボキシメチルセルロース等の多糖類誘導体等が挙げられる。

これらの有機ビルダーの中では、クエン酸塩、アミノカルボン酸塩、ヒドロキシアミノカルボン酸塩、ポリアクリル酸塩、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリアセタールカルボン酸塩が好ましく、特に、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、分子量が1000~80000のアクリル酸-マレイン酸共重合体の塩、ポリアクリル酸塩や特開昭54-52196号公報に記載の分子量が800~1,000,000、好ましくは5000~200,000のポリグリオキシル酸等のポリアセタールカルボン酸塩が好適である。有機ビルダーの含有量は、漂白洗浄剤組成物中0.5~20質量%が好ましく、より好ましくは1~10質量%、さらに好ましくは2~5質量%である。

洗浄性ビルダーは、1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。洗浄力、洗濯液中での汚れ分散性を改善する目的から、クエン酸塩、アミノカルボン酸塩、ヒドロキシアミノカルボン酸塩、ポリアクリル酸塩、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリアセタールカルボン酸塩等の有機ビルダーとゼオライ

ト等の無機ビルダーとを併用するのが好ましい。洗浄性ビルダーの含有量は、十分な洗浄性を付与するために、漂白洗浄剤組成物中10～80質量%が好ましく、より好ましくは20～75質量%である。

## (II) pH調整剤

- 5 本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物は、そのpHが特に制限されるものではないが、高い漂白力と共に、水不溶性又は水難溶性繊維パウダーによる衣類の損傷、退色抑制効果を高めるためには、1質量%水溶液におけるpHが8以上であるように調整されるのが好ましく、1質量%水溶液におけるpHが9～11がより好ましい。この範囲未満では、漂白効果が十分でない場合がある。
- 10 pHを制御するための技術としては、通常アルカリ剤によってpH調整が行われており、前記洗浄性ビルダーに記載のアルカリ剤のほか、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。水への溶解性及びアルカリ度の点から炭酸ナ
- 15 トリウムと珪酸ナトリウム、水が55/29/16の比の混合物であるNABI ON 15（ローディア社製）を用いるのが好ましい。

また、pHが高くなりすぎることを防止するために、酸等を用いて上記pHの範囲に調整することもできる。酸としては、後述の金属イオン捕捉剤も用いることができる。その他、リン酸2水素カリウム等のアルカリ金属リン酸2水素塩や

20 乳酸、コハク酸、リンゴ酸、グルコン酸又はそれらのポリカルボン酸、クエン酸、硫酸、塩酸等を使用することができる。また、洗浄時に衣類の汚れに由来する酸成分による

pHの低下を防止するための緩衝剤の使用も可能である。

- 本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物には、漂白効果や衣類の損傷・退
- 25 色抑制効果を高めるため、必要に応じて、さらに金属イオン捕捉剤、ホウ素化合物、フェノール系ラジカルトラップ剤も含有することができる。

## (III) 金属イオン捕捉剤

金属イオン捕捉剤は、微量金属イオンを捕捉し、貯蔵中の過酸化水素の安定性や漂白処理液中での過酸化水素の安定性を高める効果を示す。

金属イオン捕捉剤としては前記洗浄性ビルダーに包含されるものの他に、エチレンジアミン四酢酸やニトリロ三酢酸、グリコールエチレンジアミン6酢酸等のアミノポリ酢酸類、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸 (HEDP-H) やエタン-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、  
5 ヒドロキシエタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシー-1, 2-ジホスホン酸、ヒドロキシメタンホスホン酸、エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)、ニトリロトリ (メチレンホスホン酸)、2-ヒドロキシエチルイミノジ (メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸)  
10 等の有機ホスホン酸誘導体やその塩、ジグリコール酸やクエン酸、酒石酸、シュウ酸、グルコン酸等の有機酸類やその塩等が挙げられる。中でも1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸2ナトリウム (HEDP-2Na)、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸3ナトリウム (HEDP-3Na)、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸4ナトリウム (HEDP-4Na) やエ  
15 チレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) ナトリウムが好ましく、漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物における漂白力への影響や貯蔵安定性を考慮すれば、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸4ナトリウム (HEDP-4Na)、クエン酸ナトリウムがより好ましい。これら金属イオン捕捉剤は、潮解等を抑制するために界面活性剤やポリエチレングリコール1000~20000 (化  
20 粧品原料基準 (第2版注解) 記載の平均分子量500~19000) や重量平均分子量1000~1000000のポリアクリル酸やその塩、(b) 成分、(c) 成分、フィルム形成性重合体等と混合して造粒物として配合して用いてもよい。

本発明における金属イオン捕捉剤の好ましい含有量は、漂白剤組成物中には0  
25 . 1~5質量%、より好ましくは0. 3~3質量%である。0. 1質量%未満では過酸化物の安定化効果が十分ではない場合があり、5質量%を超えても安定化効果は高まらない場合がある。また漂白洗浄剤組成物中の好ましい含有量としては0. 1~5質量%、より好ましくは0. 5~3質量%である。0. 1質量%未満では漂白力、洗浄力の点で不十分な場合があり、5質量%を超えて添加しても

それ以上効果が高まらない場合がある。これら金属イオン捕捉剤は1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

#### (IV) ホウ素化合物

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物は、さらに、ホウ素化合物を添加  
5 することで、漂白効果をより高めると共に、ホウ素化合物が過酸化水素及び遊離  
金属に作用し、漂白処理液中の過酸化水素の安定性をさらに高めることができる。  
ここで、ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、  
ホウ酸アンモニウム、4ホウ酸ナトリウム、4ホウ酸カリウム、4ホウ酸アン  
モニウム等、分子中にホウ素を含有する化合物が使用することができ、これらの  
10 中でも、特に4ホウ酸ナトリウムが好ましく、水和物として含有してもよい。

本発明にホウ素化合物を配合する場合、漂白剤組成物では好ましくは20質量  
%以下、より好ましくは5質量%以下であり、漂白洗浄剤組成物に配合する場合  
は好ましくは15質量%以下、より好ましくは3質量%以下であり、上記範囲を  
超えても漂白効果の向上及び過酸化水素の安定性の向上が得られ難くなる場合が  
15 ある。これらホウ素化合物は、1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いること  
ができる。

#### (V) フェノール系ラジカルトラップ剤

本発明では、さらにフェノール系ラジカルトラップ剤を含有させ、上記 (b)  
成分の水不溶性又は水難溶性繊維パウダーと併用すると、衣類の損傷・退色の抑  
20 制により高い効果を示し、フェノール系化合物の酸化物による衣類への着色も生  
じないので、より好適である。フェノール系ラジカルトラップ剤としては、フェ  
ノール性水酸基を有する化合物又はフェノール性水酸基のエステル誘導体、エー  
テル誘導体等が挙げられる。このような化合物として、より具体的には、クレゾ  
ール、チモール、クロロフェノール、プロモフェノール、メトキシフェノール、  
25 ニトロフェノール、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、ヒドロキシベンゼンスル  
ホン酸、2, 6-ジ第3ブチル-p-クレゾール、ナフトール、ピロガロール、  
フェノキシエタノール等が挙げられる。

これらの中でより好ましい化合物としては、G. E. Penketh, J. A  
pp l. Chem. , Vol 7, 512~521頁(1957)に記載されてい

る酸化還元電位 (O. P. )<sub>0</sub> (25℃) が 1.25 V 以下の化合物であり、より好ましくは 0.75 V 以下の化合物である。なお、酸化還元電位 (O. P. )<sub>0</sub> (25℃) の下限は、特に制限されるものではないが、漂白効果への影響を考慮すれば、通常酸化還元電位の (O. P. )<sub>0</sub> (25℃) の下限としては、0.

- 5 60 V 程度が好適である。酸化還元電位が上記範囲を超えると、過酸化水素の安定効果が十分でない場合がある。酸化還元電位が低すぎると、漂白力が低下する場合がある。

また、つけ置き漂白処理をする時のような小さい機械力でも、速やかに溶解するラジカルトラップ剤がより効果的であり、溶解性を示す疎水性パラメーターである log P 値が 3 以下のものが特に好ましい。ここでいう疎水性パラメーター  
10 とは、対象とする化合物の性質を示すパラメーターとして一般的に用いられている。log P 値における P (分配係数) は、水とオクタノールとの間における平衡状態での物質の活動度の比として  $P = C_o / C_w$  として表される (ここで  $C_o$  はオクタノール中の濃度、 $C_w$  は水中の濃度である)。

- 15 疎水性パラメーターについての詳細は、例えば科学の領域増刊号 122 号 (1979 年)、第 73 頁に記載されている。分配係数の測定方法としては *Flask Shaking* 法や薄層クロマトグラフ法、HPLC による測定法が知られているが、Ghose, Pritchett, Crippen らのパラメーターを用いて計算によって算出することもできる。(J. Comp. Chem., 9  
20 , 80 (1998))

酸化還元電位及び溶解性、過酸化剤と共存したときのラジカルトラップ剤の安定性の点を考慮すれば、上記化合物の中でも、特に 4-メトキシフェノール、4-ヒドロキシ安息香酸が特に好ましい。これらフェノール系ラジカルトラップ剤は 1 種又は 2 種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

- 25 本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物において、上記フェノール系ラジカルトラップ剤は任意の量を添加できるが、漂白剤組成物の場合、好ましい含有量は 0.001~1 質量%、より好ましくは 0.01~1 質量%の範囲で、漂白洗浄剤組成物の場合、好ましい含有量は 0.0001~1 質量%、より好ましくは 0.001~0.5 質量%である。上記範囲未満では (b) 成分との併用効果

が十分に得られない場合があり、上記範囲を超えてもそれ以上衣類の損傷・退色効果は高まらない場合があり、またフェノール系ラジカルトラップ剤の酸化による衣類の着色を生じる場合がある。また、(b)成分と同質量%未満の量であることが好ましい。(b)成分と同質量%以上では衣類への着色を生じる場合がある。さらに、フェノール系ラジカルトラップ剤は、上記(b)成分や上記(c)成分と同一粒子に存在することで、より効果的に衣類の損傷や退色が抑制できるので好ましく、その場合も同様の理由により造粒物中に上記(b)成分と同質量%未満の割合であることが好ましい。

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物は、上記成分に加えて、必要に応じてさらに下記の補助成分を本発明の効果を妨げない範囲で含有することができる。

#### (1) 香料

香料としては、特開2002-146399号公報や特開2003-89800号公報記載の成分が用いることができる。

なお、香料組成物とは、香料成分、溶剤、香料安定化剤等からなる混合物である。本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に上記香料組成物を配合する場合、その含有量は漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物中好ましくは0.001～20質量%、より好ましくは0.01～10質量%である。

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に上記香料成分を配合する場合、上記の界面活性剤含有粒子の調製時に界面活性剤含有粒子あるいは最終的に得られた漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に対して、混合機内で香料成分を噴霧あるいは滴下して用いられるのがよく、噴霧して用いられるのがより好ましい。

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に上記香料成分を配合する場合、これら香料成分は上記(b)成分に含浸させて用いることができる。含浸させることにより、過酸化剤による香料の劣化を抑制したり、含浸された香料が徐々に放出されるため長期間の貯蔵後でも一定の香気が保持される。

#### (2) 色素

組成物の外観を良好にするために、各種色素を用いることができる。漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に用いられる色素としては、染料や顔料が挙げられる



が、中でも保存安定性の点から顔料が好ましく酸化物等耐酸化性を有するものが特に好ましい。好ましい化合物としては、酸化チタン、酸化鉄、銅フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、群青、紺青、シアニンブルー、シアニングリーン等が挙げられる。また、これら色素は、錯体と一緒に造粒するのが好ましく、この場合、ポリエチレングリコール（PEG）等のバインダー化合物に色素を溶解又は分散したものをを用いるのが好ましい。さらに、青み付与剤として、群青等の青色顔料や銅フタロシアニン等の緑色顔料の水溶液又は水分散液を硫酸ナトリウムや炭酸ナトリウム等に噴霧して造粒して用いたり、界面活性剤含有粒子や本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に噴霧して、用いることもできる。

- 10    また、水分散系におけるラジカル乳化重合にて得られる球状樹脂粒子に、樹脂分に対して0.1～5質量%程度の染料を重合樹脂懸濁液に加え加熱処理して得られる顔料水分散体も上記青み付け剤同様に外観付与剤として好適に用いることができる。

15    本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に上記色素成分を配合する場合、上記の界面活性剤含有粒子の調製時に界面活性剤含有粒子あるいは最終的に得られた漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物に対して、混合機内で色素成分の水溶液又は水分散液を噴霧あるいは滴下して用いるのがよく、噴霧して用いるのがより好ましい。

20    あるいは界面活性剤含有粒子あるいは最終的に得られた漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物をベルトコンベアで移送しつつ、その表面に色素成分の水溶液又は水分散液を噴霧あるいは滴下して用いてもよく、噴霧して用いるのがより好ましい。

### (3) 蛍光増白剤

25    本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物には、蛍光染料として、4, 4'-ビス-(2-スルホスチリル)-ビフェニル塩、4, 4'-ビス-(4-クロロ-3-スルホスチリル)-ビフェニル塩、2-(スチリルフェニル)ナフトチアゾール誘導体、4, 4'-ビス(トリアゾール-2-イル)スチルベン誘導体、ビス-(トリアジニルアミノスチルベン)ジスルホン酸誘導体等が挙げられる。

商品名としてはホワイテックスSA、ホワイテックスSKC（住友化学（株）製）、チノパールAMS-GX、チノパールDBS-X、チノパールCBS-X（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、Lemonite CBUS-3 B（Khyati Chemicals）等を含むことができる。これらの  
5 中ではチノパールCBS-X、チノパールAMS-GXがより好ましく、含有量としては、0.001～1質量%が好ましい。これらは1種で用いても、2種以上併用して用いてもよい。

#### （4）酵素

酵素（本来的に酵素作用を洗浄工程中になす酵素である）としては、酵素の反応性から分類すると、ハイドロラーゼ類、オキシドレダクターゼ類、リアーゼ類  
10 、トランスフェラーゼ類及びイソメラーゼ類を挙げることができるが、本発明にはいずれも適用できる。特に好ましいのは、プロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼ、ヌクレアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ及びペクチナーゼ等である。プロテアーゼの具体例としては、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、コラーゲ  
15 ナーゼ、ケラチナーゼ、エラスターゼ、スプチリシン、BPN、パパイン、プロメルリン、カルボキシペプチターゼA及びB、アミノペプチターゼ、アスパルギロペプチターゼA及びB等であり、市販品として、サビナーゼ、アルカラーゼ、エバラーゼ、カンナーゼ（ノボザイムズ社製）、API21（昭和電工（株）製）、マクサカル、マクサペム（ジェネンコア社製）、特開平5-25492号公報  
20 記載のプロテアーゼK-14もしくはK-16等を挙げることができる。エステラーゼの具体例としては、ガストリックリパーゼ、バンクレアチックリパーゼ、植物リパーゼ類、ホスホリパーゼ類、コリンエステラーゼ類及びホスホターゼ類等を挙げることができる。リパーゼの具体例としては、リボラーゼ、ライペックス（ノボザイムズ社製）、リボサム（昭和電工（株）製）等の市販のリパーゼを  
25 挙げることができる。また、セルラーゼとしては市販品のセルザイム（ノボザイムズ社製）、特開昭63-264699号公報の請求項4記載のセルラーゼ等を挙げることができ、アミラーゼとしては市販のターマミル、デュラミル（ノボザイムズ社製）等を挙げることができる。酵素はこれらを1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。なお、酵素は別途安定な粒子として造粒した

ものを、洗剤生地（粒子）にドライブレンドした状態で使用すると好適である。

#### (5) 酵素安定剤

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物は、酵素安定剤として、カルシウム塩、マグネシウム塩、ポリオール、蟻酸、ホウ素化合物等を配合することができる。これらの中では、4ホウ酸ナトリウム、塩化カルシウム等がより好ましく、含有量としては組成物中に0.05～2質量%が好ましい。これらは1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

#### (6) その他のポリマー類

高密度化する場合におけるバインダーや粉末物性剤として、さらには疎水性微粒子に対する再汚染防止効果を付与するため、平均分子量が200～200,000のポリエチレングリコールや重量平均分子量1000～100000のアクリル酸及び／又はマレイン酸のポリマー、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等を配合することができる。また、汚れ放出剤としてテレフタル酸とエチレングリコール及び／又はプロピレングリコール単位とのコポリマー又はターポリマー等を配合することや、色移り防止効果を付与するため、ポリビニルピロリドン等を配合することができる。これらの中では、平均分子量1500～7000のポリエチレングリコールが好ましく、含有量としては0.05～5質量%が好ましい。これらは1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

#### (7) ケーキング防止剤

ケーキング防止剤として、パラトルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、酢酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、微粉末シリカ、粘土、酸化マグネシウム等を配合することができる。

#### (8) 消泡剤

消泡剤としては、従来より知られている例えばシリコーン／シリカ系のものを挙げることができ、この消泡剤は、次に説明する特開平3-186307号公報4頁左下欄に記載の方法を用いて製造した消泡剤造粒物としてもよい。まず、日澁化学株式会社製マルトデキストリン（酵素変性デキストリン）100gに消泡成分としてダウコーニング社製シリコーン（コンパウンド型、PSアンチフォー

ム)を20g添加し混合し、均質混合物を得る。次に、得られた均質混合物50質量%、ポリエチレングリコール(PEG-6000, 融点58℃)25質量%及び中性無水芒硝25質量%を70~80℃で混合後、不二パウダル株式会社製押出し造粒機(型式EXKS-1)により造粒し、造粒物を得る。

5 (9)還元剤

亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等。

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、さらに、一般に衣料用洗浄剤、漂白剤に配合される成分であれば必要に応じて配合することができる。

- 10 また、本発明の組成物中には、フェノール系ラジカルトラップ剤の酸化反応によって生成する化合物が0.0001~1質量%入ることがある。これら化合物の例としては、辛酸、酢酸、グリコール酸、プロピオン酸、マロン酸、リンゴ酸、シュウ酸等を挙げることができる。

- 本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物の使用方法是、特に制限されないが、使用方法としては組成物が漂白剤組成物であれば、洗濯機に洗剤と共に0.02~0.5質量%の溶液になるように投入し被洗物を洗濯したり、0.02~2質量%溶液に被洗物を浸け置く等の方法が好適であり、特に浸け置き時間が15分~12時間程度、好ましくは15~60分程度の浸け置きに使用することができる。漂白洗浄剤組成物であれば、洗濯機に0.02~0.2質量%の溶液になるように投入し被洗物を洗濯したり、0.02~2質量%溶液に被洗物を浸け置く等の方法が好適であり、特に洗濯機に投入して5~20分間洗濯を行うのに好適に使用することができる。
- 15 20

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物の形態は、粉末、顆粒、タブレット、ブリケット、シート又はバー等の固体であり、より好ましくは粉末である。

- 25 本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物の調製法は、特に限定されず、例えば上述したように、必要に応じて上記成分を適宜造粒したり、成型する以外は、各形態の常法に準じて調製することができる。また、製品化の際は、それぞれの使い勝手や安定性等を考慮した容器が使用されるが、特に湿度や光による過酸化物の分解への影響が少ない容器を選ぶことが好ましい。

本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物は、その被洗物、使用方法が特に制限されるものではなく、例えば衣類、布巾、シーツ、カーテン等の繊維製品、木材パルプ等の紙製品、食器やガラス、洗濯槽等の硬表面等に通常の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物と同様に使用することによって、これらについたしみ、  
5 有機物汚れ、黄ばみ物質、ステイン、カビ等を漂白することができる。

(d) 成分と上記(c)成分とは、同一の造粒物中に配合してもよく、それぞれ別の造粒物にしてもよい。特に、本発明の漂白洗浄剤組成物においては、安定性の面から、界面活性剤は、界面活性剤含有粒子として、(a)及び(c)成分と別粒子として調製されるのが好ましく、特に、(a)及び(b)成分の造粒用  
10 基剤として用いられる界面活性剤を除いて、(a)、(b)及び(c)成分と別粒子として調製されるのがより好ましい。

本発明の組成物に使用するのに好適な界面活性剤含有粒子の製造方法は、アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子と、ノニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子の2種に大きく分けることができる。  
15 。

本発明の漂白洗浄剤組成物に使用される界面活性剤含有粒子の製造方法は、アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子と、ノニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子の2種に大きく分けることができる。

20 アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子

本発明におけるアニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子とは、アニオン界面活性剤必須成分とし、粒子中に配合されている界面活性剤成分の中でアニオン界面活性剤の含有量が最も多くなっている粒子を意味する。よって、アニオン界面活性剤以外のノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両  
25 性界面活性剤等他の界面活性剤も含有量は制限されるものの、好適に配合可能である。

アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子で用いられるアニオン界面活性剤としては、前述の(d)成分として挙げたように、従来より洗剤において使用されるものであれば、特に限定されることなく、各種のアニオン

界面活性剤を使用することができる。

アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子において、界面活性剤は、アニオン界面活性剤を主界面活性剤として、通常、アニオン界面活性剤の1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

- 5     アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子中の全界面活性剤化合物の含有量としては、十分な洗浄性能を付与する点から、界面活性剤含有粒子中に好ましくは10～90重量%、より好ましくは15～70質量%、さらに好ましくは15～50質量%である。また、アニオン界面活性剤/その他界面活性剤の質量比率としては、100/0～50/50であり、好ましくは100/0～55/45、さらに好ましくは95/5～70/30である。

アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子には、前記各種添加剤及び補助成分を特に限定されることなく、使用することができる。

- このうち、無機ビルダーとしては、溶解性向上の効果を併せ持つものとして、炭酸カリウム、硫酸カリウム等のカリウム塩や、塩化カリウム、塩化ナトリウム  
15   等のアルカリ金属塩化物が挙げられる。このうち、炭酸カリウムや、塩化カリウム、塩化ナトリウム等のアルカリ金属塩化物が溶解性向上効果とコストのバランスから好ましいものである。

- 炭酸カリウムを配合する場合、その含有量は溶解性向上効果の点から、界面活性剤含有粒子中に好ましくは1～15質量%、より好ましくは2～12質量%、  
20   さらに好ましくは5～10質量%である。

アルカリ金属塩化物を配合する場合、その含有量は溶解性向上効果の点から、界面活性剤含有粒子中に好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～8質量%、さらに好ましくは3～7質量%である。

- アニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子の物性値は、特  
25   に制限されるものではないが、嵩密度は、通常0.3 g/mL以上、好ましくは0.5～1.2 g/mL、より好ましくは0.6～1.1 g/mLである。また、平均粒径は、好ましくは200～1500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは300～1000  $\mu\text{m}$ である。平均粒径が200  $\mu\text{m}$ 未満になると粉塵が発生し易くなる場合があり、一方、1500  $\mu\text{m}$ を超えると、溶解性が不十分になる場合がある。さ

らに、界面活性剤含有粒子の流動性は、安息角として $60^{\circ}$ 以下、特に $50^{\circ}$ 以下が好適である。安息角が $60^{\circ}$ を超えると粒子の取扱性が悪化する場合がある。なお、安息角は、容器に満たした粒子が流出するときに形成されるすべり面の水平面となす角を測定する、いわゆる排出法による安息角測定法により測定することができる。

アニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子は大きく以下の2種の方法によって得ることができる。

(1) 中和塩型のアニオン界面活性剤を造粒する方法

(2) アニオン界面活性剤の酸前駆体をドライ中和して造粒する方法

(1) 中和塩型のアニオン界面活性剤を造粒する方法では、以下の造粒方法によって得ることができる。

(1-1) 洗剤成分の原料粉末及びバインダー化合物（界面活性剤、水、液体高分子成分等）を捏和・混練した後、押し出して造粒する押し出し造粒法、(1-2) 捏和・混練した後、得られた固形洗剤を破碎して造粒する捏和・破碎造粒法、(1-3) 原料粉末にバインダー化合物を添加し攪拌羽根で攪拌して造粒する攪拌造粒法、(1-4) 原料粉末を転動させつつバインダー化合物を噴霧して造粒する転動造粒法、(1-5) 原料粉末を流動化させつつ、液体バインダーを噴霧し造粒する流動層造粒法等が挙げられる。

(2) アニオン界面活性剤の酸前駆体をドライ中和して造粒する方法では、アニオン界面活性剤の酸前駆体とアルカリ性無機粉体を接触・混合させつつ中和し、造粒する必要があるが、基本的には(1) 中和塩型のアニオン界面活性剤を造粒する方法で用いられる造粒方法が同様に好適に利用される。具体的方法、装置、条件等は前述した通りである。

好適なアニオン界面活性剤の酸前駆体は前述した好適に利用できるアニオン界面活性剤の酸前駆体であればいずれの酸前駆体も好適に利用可能である。また、中和剤としてのアルカリ性粉体としては特に限定されるものではないが、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属リン酸塩等が挙げられる。アルカリ金属炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム・カリウム等が挙げられ、アルカリ金属珪

酸塩としては、珪酸ナトリウム、層状珪酸ナトリウム等が挙げられ、アルカリ金属リン酸塩としては、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中で、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、その中でも特に炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム・カリウムが好ましい。これらは1種又は  
5 2種以上を用いることができる。

上述した方法により造粒されたアニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子は、必要に応じて分級して所望の粒度の界面活性剤含有粒子のみ製品に利用することもできる。

ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子

10 本発明におけるノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子とは、ノニオン界面活性剤を必須成分として含有し、粒子中に配合されている界面活性剤成分の中でノニオン界面活性剤の含有量が最も多くなっている粒子を意味する。従って、ノニオン界面活性剤以外のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等他の界面活性剤も含有量は制限されるものの、配合す  
15 ることができる。

ノニオン界面活性剤としては、従来より洗剤に使用されているものであれば、特に限定されることなく、各種のノニオン界面活性剤を使用することができる。  
ノニオン界面活性剤としては、前述の(d)成分に挙げたものと同様のものが利用可能である。ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中  
20 のノニオン界面活性剤としては、融点が40℃以下でHLBが9~16のポリオキシエチレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドが付加した脂肪酸メチルエステルエトキシレート、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドが付加した脂肪酸メ  
25 チルエステルエトキシプロポキシレートが好ましい。その他、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等他の界面活性剤も、前述の(d)成分に挙げたものと同様のものが好適に利用可能である。上記界面活性剤は1種又は2種以上を適宜組み合わせることで用いることができ、ノニオン界面活性剤を主界面活性剤として、通常、ノニオン界面活性剤は1種又は2種以上を組み合わせることで用



いる。

ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中の、全活性剤化合物の含有量は、十分な洗浄性能を付与する点から、界面活性剤含有粒子中に好ましくは5～85質量%、より好ましくは10～60質量%である。また、ノニオン界面活性剤／その他界面活性剤の質量比率としては、100／0～50／50であり、好ましくは100／0～60／40、さらに好ましくは95／5～70／30である。

ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中に含まれる他の成分として、無機及び有機の洗浄ビルダーが挙げられる。洗浄ビルダーとしては前述のアニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子に配合可能な洗浄ビルダーが同様に利用可能である。好適な洗浄ビルダー、洗浄ビルダーの含有量についても同様である。

また、ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中には、ノニオン界面活性剤を担持するための吸油性担体や造粒助剤としての粘土鉱物等を配合することが好ましい。

吸油性担体としては、JIS-K5101試験方法で表される吸油量が好ましくは80mL／100g以上、より好ましくは150～600mL／100gの吸油性である物質が好適に用いられる。このような吸油性担体としては、例えば特開平5-125400号公報や特開平5-209200号公報記載の成分が挙げられる。

これらの吸油性担体は1種又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。吸油性担体は、ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子中好ましくは0.1～25質量%、より好ましくは、0.5～20質量%、さらに好ましくは、1～15質量%含有される。

粘土鉱物としては、特に、スメクタイト群に属し、その結晶構造がジオクタヘドラル型3層構造又はトリオクタヘドラル型3層構造をとるものが好ましい。本発明の洗剤成分として使用できる粘土鉱物は、好ましくは吸油量が80mL／100g未満、さらに好ましくは30～70mL／100gで、嵩密度が好ましくは0.1g／mL以上、さらに好ましくは0.2～1.5g／mLのものである

。

このような粘土鉱物の具体例としては、特開平 9-87691 号公報記載の成分が挙げられる。

粘土鉱物は、ノニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子中  
5 好ましくは 0.1~30 質量%、より好ましくは 0.5~20 質量%、さらに好ましくは 1~10 質量%含有される。

本発明に用いられるノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子には、前記各種添加剤及び補助成分としてアニオン界面活性剤を主界面活性剤とする界面活性剤含有粒子に好適に配合可能なものが同様に用いることができる。  
10

ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子の物性値は、特に制限されるものではないが、嵩密度は、通常 0.3 g/mL 以上、好ましくは 0.5~1.2 g/mL、より好ましくは 0.6~1.1 g/mL である。また、平均粒径は、好ましくは 200~1500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 300~1000  $\mu\text{m}$  である。平均粒径が 200  $\mu\text{m}$  未満になると粉塵が発生し易くなる場合があり、一方、1500  $\mu\text{m}$  を超えると溶解性が不十分になる場合がある。さらに、界面活性剤含有粒子の流動性は、安息角として 60° 以下、特に 50° 以下が好適である。60° を超えると粒子の取扱性が悪化する場合がある。  
15

ノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子もアニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子と同様に上記の造粒方法によって得ることができる。  
20

このように、界面活性剤含有粒子を用いる場合、本発明の漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物は、アニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子及び/又はノニオン界面活性剤が主界面活性剤である界面活性剤含有粒子と、  
25 それ以外の成分とを混合して調製することができる。

最終的に得られた漂白剤組成物及び漂白洗浄剤組成物の物性値は、特に制限されるものではないが、嵩密度は、通常 0.3 g/mL 以上、好ましくは 0.4~1.2 g/mL、より好ましくは 0.5~1.0 g/mL である。また、平均粒径は、好ましくは 200~1500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 300~1000  $\mu\text{m}$

である。200  $\mu\text{m}$ 未満になると粉塵が発生し易くなる場合があり、一方、1500  $\mu\text{m}$ を超えると溶解性が不十分になる場合がある。さらに、界面活性剤含有粒子の流動性は、安息角として60°以下、特に50°以下が好適である。60°を超えると粒子の取扱性が悪化する場合がある

- 5 本発明によれば、誤使用時の過酷な条件下においてもより効率的に衣類等の損傷、退色を抑制し、着色も生じずに高い漂白力を有することができる酸素系の漂白剤組成物又は漂白洗浄剤組成物が得られ、さらに漂白洗浄剤組成物では優れた洗浄力も有する。

- 以下に、実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は  
10 これらの例によって何ら限定されるものではない。なお、下記の例において特に明記のない場合の組成は、「%」は質量%、表中の各成分の量は表12、表13の洗剤粒子群の組成については、純分としての配合量を示し、その他の表は有り姿としての配合量で示した。

#### <漂白剤組成物>

- 15 [実施例1～35及び比較例1～11]

- 表1～3に示す組成に従って、粉末漂白剤組成物の常法に準じて実施例1～35及び比較例1～11の粉末漂白剤組成物を調製した。各漂白剤組成物について、下記方法により、漂白力、衣類の損傷、着色、衣類の退色を評価した。結果を表1～3に併記する。なお、得られた粉末漂白剤組成物の平均粒径は300～  
20 800  $\mu\text{m}$ 、嵩密度0.7～1.0 g/mLであった。

#### 評価方法

##### (I) カレー汚染布の調製

- 5分間熱湯で温めたレトルトカレー（ボンカレーゴールド中辛（大塚食品（株）製、内容量200 g/1パック））5パック分を、カーゼを用いてろ過し、固  
25 形物を取り除き、その液に25×30 cmの平織り木綿布（#100）5枚を浸し、30分間温めながら均一に付着させた。布を取り出し、洗液に色の付かなくなるまで水道水ですすぎ、脱水し、自然乾燥した後、5×5 cmの試験片とし、実験に供した。

##### (II) 漂白力

上記で得られた汚染布 5 枚を用いて漂白力の試験を行った。

表 1～3 に示す粉末漂白剤組成物が 0.5 質量% 濃度（25℃ の脱イオン水及び塩化カルシウムを用いて 3° DH 硬水に調製）の試験溶液 200 mL を調製し、つけ置きを 30 分間行った後、水道水すすぎ 2 分、脱水 1 分を行い、25℃ で  
5 12 時間風乾した。

原布及び漂白洗浄前後の反射率は日本電色工業（株）製 NDR-101DP で 460 nm のフィルターを使用して測定し、次式により洗浄漂白力を求め、漂白性能の評価を行った。漂白力は 5 枚の汚染布に対する漂白力の平均値を求め、下記基準で評価した。

$$\text{漂白力 (\%)} = \frac{\text{漂白処理後の反射率} - \text{漂白処理前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{漂白処理前の反射率}} \times 100$$

10 【評価基準】

×：基準組成に比べて漂白力が低い

△：基準組成に比べて漂白力が同等以上 0% 以上 +10% 未満

○：基準組成に比べて漂白力が高く、+10% 以上 15% 未満

◎：基準組成に比べて漂白力が著しく高く、+15% 以上

15 基準組成：（25℃、3° DH、30 分間つけ置き）

過炭酸ナトリウム 50%、炭酸ナトリウム 50%（漂白力 45%）

（I I I）衣類の損傷・着色

表 1～3 に示す粉末漂白剤組成物について、以下の方法で損傷、着色試験を行った。

20 シャーレ（直径 9 cm、高さ 1.5 cm）の上にレーヨン白布（日本規格協会 J I S 染色堅ろう度試験用 6×6 cm）をおき、その上に表 1～3 に示す粉末漂白剤組成物 2.5 g をのせ、さらにレーヨン布（上記と同様）を上からかぶせた。その後、40℃ の水道水 2.5 g を上から静かにかけ、24 時間室温で放置した後、穏やかにすすぎ、布の損傷や着色を観察し、以下の基準で評価した。

25 【衣類の損傷の基準】

1：布に亀裂が入り、破れる

- 2 : 布に小さな穴が開く
- 3 : 布が薄くなり、引っ張ると破れる
- 4 : 布が薄くなり、引っ張ると小さな穴が開く
- 5 : 布が薄くなるが、引っ張っても破れたり、穴が開いたりしない
- 5 6 : 布に損傷は見られない

〔着色の基準〕

× : 着色有り

○ : 着色なし

(I V) 退色

- 10 表1～3に示す粉末漂白剤組成物について、以下の方法で退色試験を行った。
- シャーレ（直径9 cm、高さ1.5 cm）の上にReactive Red 2  
1で染色した木綿布（#100）6×6 cmをおき、その上に表1～3に示す粉  
末漂白剤組成物2.5 gをのせ、さらに上記と同様の染色布を上からかぶせた。  
その後、40℃の水道水2.5 gを上から静かにかけ、2時間放置した後、穏や  
15 かにすすぎ、布の退色を観察し、以下の基準で評価した。

〔衣類の退色の基準〕

- 1 : 局所的に激しく退色
- 2 : 局所的に退色
- 3 : 全体的にわずかに退色
- 20 4 : 全体的に極めてわずかに退色
- 5 : 退色は見られない

[表1]

組成 (%)	実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
過炭酸ナトリウム	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
核過炭酸ナトリウム																
パウダー																
パウダー1	20.0		20.0	20.0	10.0											
パウダー2		20.0				20.0										
漂白活性化触媒(非造粒)																
触媒1					0.4											
触媒2				0.2												
触媒3																
触媒4						0.2										
漂白活性化剤造粒物																
漂白活性化剤造粒物A																
漂白活性化剤造粒物B			4.0													
漂白活性化剤造粒物C						2.0										
漂白活性化剤造粒物D				2.0												
造粒物																
造粒物1																
造粒物2	4.0	4.0														
造粒物3							4.0									
造粒物4								4.0								
造粒物5									4.0							
造粒物6										4.0						
造粒物7											4.0					
造粒物8																
造粒物9																
造粒物10												6.0				
造粒物11													6.0			
造粒物12														4.0		
造粒物13																
造粒物14															4.0	
造粒物15																4.0
造粒物16																
造粒物17																
造粒物18																
造粒物19																
造粒物20																
造粒物21																
炭酸ナトリウム	24.4	24.4	23.0	25.0	38.0	25.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	40.0	40.0	42.0	42.0	42.0
NABION15																
4ホウ酸ナトリウム																
金属イオン捕捉剤																
HEDP-4Na										2.0						
珪酸ナトリウム(非水溶性)												1.0	1.0			
界面活性剤																
POE-AE①	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	2.0		2.0		2.0			2.0		
POE-AE②								2.0		0.4		1.3	1.3		2.0	2.0
LAS-Na																
α-SF-Na																
AOS-K			1.4	1.2		0.2	0.9	0.9	0.9	0.5	0.9	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9
酵素①	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0
酵素②				1.0									1.0			
香料A	0.1			0.1				0.1		0.1			0.1		0.1	0.1
香料B					0.1				0.1		0.1					
香料C		0.1	0.1			0.1								0.1		
香料D						0.1						0.1				
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
漂白力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
衣類の損傷	6	5	6	6	5	5	5	6	5	5	6	6	6	6	6	6
着色	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
衣類の退色	4	4	5	3	3	4	4	5	4	5	4	4	4	5	5	4

[表 2]

組成 (%)	実施例																			
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
過炭酸ナトリウム			20.0	30.0	50.0	30.0	30.0	30.0				50.0	50.0				50.0			
接枝過炭酸ナトリウム	35.0	50.0							50.0	50.0	50.0			50.0	30.0	50.0		50.0	70.0	
パウダー																				
パウダー-1							10.0	10.0		5.0	10.0	10.0	10.0	20.0		10.0	10.0	10.0	10.0	
パウダー-2																				
漂白活性化触媒 (非造粒)																				
触媒1																				
触媒2																				
触媒3																				
触媒4																				
漂白活性化剤造粒物																				
漂白活性化剤造粒物A																				
漂白活性化剤造粒物B							2.0				2.0	2.0	2.0	2.0		1.0			1.0	
漂白活性化剤造粒物C																	1.0	1.0		
漂白活性化剤造粒物D								2.0												
造粒物																				
造粒物1																				
造粒物2																				
造粒物3																				
造粒物4	2.0	2.0	2.0			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0										
造粒物5																				
造粒物6																				
造粒物7																				
造粒物8																				
造粒物9																				
造粒物10																				
造粒物11									2.0	2.0										
造粒物12																				
造粒物13																				
造粒物14																				
造粒物15				4.0																
造粒物16					6.5															
造粒物17										1.0										
造粒物18											2.0				2.0				3.0	
造粒物19												4.0				4.0				
造粒物20													2.0							
造粒物21																	2.0	2.0		
炭酸ナトリウム	56.9	33.4	64.0	60.0	39.5	52.0	49.0	49.0	33.9	28.9	24.9	23.9	21.9	13.9	56.9	22.9	33.9	23.9	3.9	
NABION15						10.0														
4-ホウ酸ナトリウム		3.0																		
金属イオン捕捉剤																				
HEDP-4Na				2.0			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0			1.0	
エチレンジアミン4 (ジアンモニウム)Na					1.0															
界面活性剤																				
POE-AE①	3.0	2.0	2.0	1.0		3.0	3.0	3.0	10.0	10.0	10.0		10.0		10.0				10.0	
POE-AE②			10.0		1.3							10.0				10.0	2.0	6.0		
LAS-Na		3.0												3.0				6.0		
α-SF-Na		5.0																		
AOS-K	1.0	0.5	0.9	1.9	0.5	1.9	1.9	1.9						5.0						
酵素①	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
酵素②	1.0											1.0		1.0						
香料A		0.1	0.1	0.1						0.1	0.1						0.1			
香料B									0.1			0.1								
香料C	0.1				0.1	0.1	0.1	0.1					0.1		0.1			0.1	0.1	
香料D														0.1						
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
漂白力	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	
衣類の損傷	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
増色	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
衣類の退色	5	5	5	4	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	

[表 3]

組成(%)	比較例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
過炭酸ナトリウム	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0		50.0	50.0	50.0
被覆過炭酸ナトリウム								50.0			
パウダー											
パウダー-1		20.0									
パウダー-2											
漂白活性化触媒 (非造粒)											
触媒1			0.4								
触媒2											
触媒3											
触媒4											
漂白活性化剤造粒物											
漂白活性化剤造粒物A					4.0			4.0			
漂白活性化剤造粒物B											
漂白活性化剤造粒物C											
漂白活性化剤造粒物D						4.0					
造粒物											
造粒物1							4.0				
造粒物2				4.0							
造粒物3											
造粒物4											
造粒物5											
造粒物6											
造粒物7											
造粒物8										4.0	
造粒物9											4.0
造粒物10											
造粒物11											
造粒物12											
造粒物13									4.0		
造粒物14											
造粒物15											
造粒物16											
造粒物17											
造粒物18											
造粒物19											
造粒物20											
造粒物21											
炭酸ナトリウム	45.0	25.4	45.0	41.4	41.4	41.4	41.4	42.0	41.4	41.4	41.4
NABION15											
4ホウ酸ナトリウム											
金属イオン捕捉剤											
HEDP-4Na											
エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)-Na											
界面活性剤											
POE-AE①	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.7	2.0	2.0	2.0
POE-AE②											
LAS-Na											
α-SF-Na											
AOS-K	1.9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5
酵素①	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酵素②											
香料A	0.1			0.1		0.1				0.1	
香料B		0.1					0.1				
香料C					0.1						0.1
香料D			0.1					0.1	0.1		
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
漂白力	△	△	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎
衣類の損傷	6	6	1	2	5	5	2	5	5	3	2
着色	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
衣類の退色	5	5	2	2	1	2	2	2	着色	3	3



なお、表 1～3 中の造粒物又は成型物は下記の方法で調製した。

#### 造粒物又は成型物の調製

- 表 5 に示す組成（漂白活性化触媒、漂白活性化剤は後記参照、但しパウダーは  
5 表 4 に示す）の造粒物又は成型物を以下のように調製した。

造粒物 1～17 については、溶融したポリエチレングリコール（PEG 6000）と他の成分とを 70℃ でニーダーを用いて均一に混合後、攪拌しながら室温（20℃）まで冷却して、大きさ 1mm～5cm の固形物を得た。次いで、該固形物を粉砕機で粉砕造粒して、表 5 に示す平均粒径の造粒物を調製した。

- 10 造粒物 18～21 については、表 5 に示す組成の全ての成分を均一に粉体混合し、ホソカワミクロン社製エクストルド・オーミックス EM-6 型に投入し、混練押し出して、さらにカッターで切断することにより径が 0.8mmφ、長さ 0.5～3mm のペレット状成型物①を得た（混練温度 60℃、押し出し、切断後の温度 20℃）。

- 15 次いで、該成型物①をホソカワミクロン社製フィッツミル DKA-3 型に導入し、粉砕して表 5 に示す平均粒径の造粒物②を調製した。

なお、表 5 で用いた原料については表 5 の後に記載されている漂白剤組成物の略称成分と同一の原料を使用した。

#### 成型物含有漂白剤組成物

- 20 さらに、造粒物②の代わりに上記成型物①を用いて、実施例 28～35 と同様に漂白剤組成物を調製して、上記の評価を行ったところ、実施例 28～35 と同様の評価結果を得た。

[表 4]

繊維又は／及び化学繊維由来パウダー		溶解度 (g)	平均繊維長又は平均粒径 (μm)
パウダー1	粉末セルロース	0.1未満	45(平均繊維長)
パウダー2	シルクパウダー	0.1未満	5～6(平均粒径)
パウダー3	結晶セルロース	0.1未満	80(平均粒径)
パウダー4	カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.1以上	—

[表5]

造粒物	造粒物略称	混合割合(%)									平均 粒径 [μm]
		パウダー 成分	漂白活性化触媒 漂白活性化剤	ハインダー PEG 6000	界面活性剤		ラノカル ラップ剤	硫酸- Na	クエン酸- Na	合計	
					AS- Na	AOS- Na					
1	触媒1/PEG	-	10	90	-	-	-	-	-	100	900
2	触媒2/PEG/界面活性剤	-	10	85	5	-	-	-	-	100	800
3	パウダー-1/触媒1/PEG/界面活性剤	10	10	75	5	-	-	-	-	100	830
4	パウダー-1/触媒2/PEG/界面活性剤	10	10	75	5	-	-	-	-	100	520
5	パウダー-1/触媒2/PEG/界面活性剤	45	10	40	5	-	-	-	-	100	720
6	パウダー-1/触媒3/PEG/界面活性剤	10	10	75	5	-	-	-	-	100	800
7	パウダー-2/触媒2/PEG/界面活性剤	10	10	75	5	-	-	-	-	100	820
8	パウダー-3/触媒2/PEG/界面活性剤	10	10	75	5	-	-	-	-	100	900
9	パウダー-4/触媒2/PEG/界面活性剤	10	10	75	5	-	-	-	-	100	880
10	パウダー-1/漂白活性化剤1/PEG/界面活性剤	10	65	20	5	-	-	-	-	100	800
11	パウダー-1/漂白活性化剤4/PEG/界面活性剤	10	65	20	5	-	-	-	-	100	800
12	パウダー-1/パウダー-2/触媒2/PEG	5/5	10	80	-	-	-	-	-	100	900
13	触媒2/PEG/BHT	-	10	80	-	-	10	-	-	100	850
14	パウダー-1/触媒2/PEG/4-オキフェノール	5	10	80	-	-	5	-	-	100	600
15	パウダー-1/触媒2/漂白活性化剤4/ 界面活性剤/PEG	10	10/35	40	5	-	-	-	-	100	770
16	パウダー-1/漂白活性化剤2/PEG/ 界面活性剤/4-オキフェノール	10	60	20	5	-	5	-	-	100	720
17	パウダー-1/触媒2/PEG/界面活性剤/硫酸-Na	20	20	40	-	10	-	10	-	100	800
18	パウダー-1/触媒2/PEG/界面活性剤	20	10	65	5	-	-	-	-	100	570
19	パウダー-1/触媒2/PEG/界面活性剤/クエン酸-Na	10	5	40	5	-	-	-	40	100	780
20	パウダー-1/触媒2/PEG/界面活性剤/クエン酸-Na	10	10	65	5	-	-	-	10	100	590
21	パウダー-1/触媒5/PEG/界面活性剤/硫酸-Na	10	10	60	-	10	-	10	-	100	500

また、表中の成分は、以下のものを使用した。

- ・過炭酸ナトリウム：三菱ガス化学（株）製（商品名：SPC-Z、有効酸素量  
5 : 10.9%、非危険物化のために、過炭酸ナトリウム／炭酸ナトリウム／炭酸  
水素ナトリウム＝77／3／20でブレンドされたもの）

- ・被覆過炭酸ナトリウム：ケイ酸とホウ酸ナトリウムでコーティングした過炭酸  
ナトリウム（三菱ガス化学（株）製（商品名：SPC-D、有効酸素量13.2  
%）

10 （パウダー）

- ・パウダー1：粉末セルロース（商品名：Arbocel FD600／30、  
レットンマイヤー社製）
- ・パウダー2：シルクパウダー（商品名：出光シルクパウダー K-50、出光

石油化学（株）製）

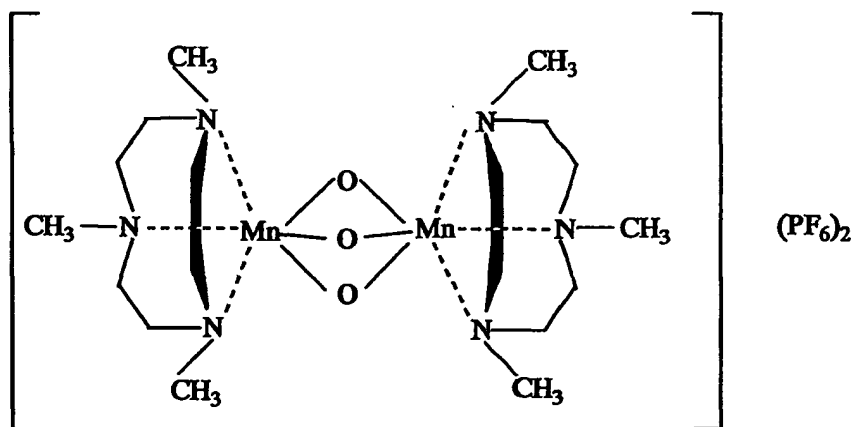
・パウダー３：結晶セルロース（商品名：アピセル PH-302、旭化成工業（株）製）

・パウダー４：カルボキシメチルセルロースナトリウム（商品名：ダイセル 1130、ダイセル化学工業（株）製）

・パウダー１～４の溶解度、平均繊維長又は平均粒径を表４に示す。なお、溶解度は、25℃脱イオン水100gに対する溶解度（g）であり、平均粒径、平均繊維長の測定方法は、日本薬局方に記載された粒度の試験に準じて測定した。

（漂白活性化触媒）

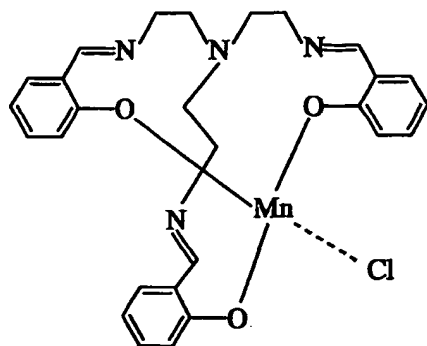
10 触媒１：トリス-μ-オキソ-ビス〔（1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン）マンガン（IV）〕ペンタフルオロリン酸塩。下記式に示す。Journal of the American Chemical Society 1998年 110巻 7398～7411ページに従って合成を行った。



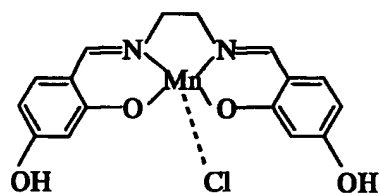
15

20

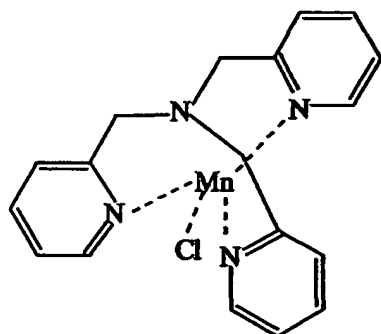
・触媒2：（トリス（サリチリデンイミノエチル）アミン）－マンガン錯体。下記式に示す。合成法を下記に示す。



・触媒3：（N，N'－エチレンビス（4－ヒドロキシサリチリデンイミネート））－マンガン錯体。下記式に示す。合成法を下記に示す。

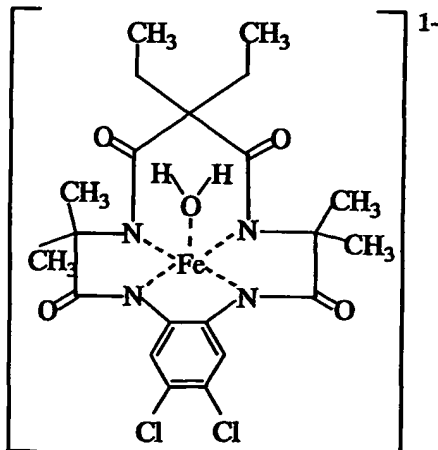


5 ・触媒4：トリス（（2－ピリジル）メチル）アミン－マンガン錯体。下記式に示す。合成法を下記に示す。



・触媒5：[13，14－ジクロロ－6，6－ジエチル－3，4，8，9－テト

ラヒドロ-3, 3, 9, 9-テトラメチル-1H-1, 4, 8, 11-ベンゾテトラアザシクロトリデシン]-鉄錯体。下記式に示す。特表2000-515194号公報記載の実施例に従って合成を行った。



(漂白活性化剤)

- 5 ・漂白活性化剤1：テトラアセチルエチレンジアミン（関東化学（株）製 試薬）

・漂白活性化剤2：4-デカノイルオキシ安息香酸（三井化学（株）製）

・漂白活性化剤3：4-ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム。合成法を下記に示す。

- 10 ・漂白活性化剤4：4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム。合成法を下記に示す。

(漂白活性化剤造粒物)

・漂白活性化剤A：テトラアセチルエチレンジアミン造粒物（商品名：TAED 4049、クラリアントジャパン（株）製 純分：86%）、漂白活性化剤B～

- 15 Dの調製方法を下記に示す。

・炭酸ナトリウム：トクヤマ（株）製（商品名：ソーダ灰デンス）

・4ホウ酸ナトリウム：4ホウ酸ナトリウム・5水塩（商品名：Neobor、Borax社製）

- ・NABION15：炭酸ナトリウムと珪酸ナトリウムと水が質量比55/29/16の比の混合物からなるアルカリ剤（ローディア社製）

20 ・HEDP-4Na：1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸4ナトリウム

ム (ソルーシア・ジャパン (株) 製、商品名 デイクエスト 2016D)

・エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) -Na : ALBRIGHT & WILSON 社製 (商品名 BRIQUEST (登録商標) 422)

(界面活性剤)

- 5 ・POE-AE①: ノニオン界面活性剤 (アルキル鎖長 12~14、エチレンオキサイド平均付加モル数が 5 であり、エチレンオキサイド 3~7 モル付加体が全体の 90% 以上のもの。 (純分: 90%) ライオン (株) 製)

・POE-AE②: ノニオン界面活性剤 (アルキル鎖長 12~15、エチレンオキサイド平均付加モル数が 15 のもの。 (純分: 90%) ライオン (株) 製)

- 10 ・LAS-Na: 直鎖アルキル (炭素数 10~14) ベンゼンスルホン酸 (ライオン (株) 製) ライボン LH-200 (LAS-H 純分 96%) を炭酸ナトリウムで中和したもの

- ・ $\alpha$ -SF-Na:  $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル (メチルエステル (パステル M-14、パステル M-16 (ライオンオレオケミカル (株) 製) を 2:8  
15 で混合したもの) を特開 2001-64248 号公報の実施例 1 で開示されている方法に準拠してスルホン化し、エステル化工程後に抜き出し  $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステルとしたものを炭酸ナトリウムで中和したもの)

・AOS-K: 炭素数 14~18 のアルキル基をもつ  $\alpha$ -オレフィンスルホン酸カリウム (ライオン (株) 製)

- 20 ・AOS-Na: 炭素数 14 の  $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム (ライオン (株) 製 リボラン PJ-400)

・AS-Na: ラウリル硫酸ナトリウム (日光ケミカルズ (株) 製 SLS) (AS-Na 純分 95.7%)

(酵素)

- 25 ・酵素①: ノボザイムズ社製 (商品名: エバラーゼ 8.0T)

・酵素②: ノボザイムズ社製 (商品名: ライベックス)

(香料)

・香料組成物: 香料組成物 A~D は、特開 2003-89800 号公報の表 1~7 に記載のものを用いた。

(ラジカルトラップ剤)

- ・ 4-メトキシフェノール：川口化学工業（株）製（商品名：MQ-F）
- ・ BHT：ジ-tert-ブチル-ヒドロキシトルエン 日揮ユニバーサル（株）製（商品名：BHT-C）

5 (その他)

- ・ 硫酸ナトリウム：四国化成工業（株）製（商品名：中性無水芒硝）
- ・ クエン酸ナトリウム：扶桑化学工業（株）製（精製クエン酸ナトリウムL）
- ・ PEG：ポリエチレングリコール（ライオン（株）製、商品名：PEG#6000M）

10 触媒2：（トリス（サリチリデンイミノエチル）アミン）-マンガン錯体の合成

材料としてトリス（2-アミノエチル）アミン（東京化成工業（株）製 試薬）、サリチルアルデヒド（東京化成工業（株） 試薬）、塩化マンガン・4水和物（関東化学（株）製 試薬）、メタノール（関東化学（株）製 試薬）、エタノール（甘糟化学産業（株）製 試薬）を用い、以下の方法で合成を行った。

トリス（2-アミノエチル）アミン48.7g（0.333mol）を反応容器に入れメタノール300mLで溶解し、0℃に冷却した。これにサリチルアルデヒド121.9g（0.998mol）をメタノール100mLで溶解した溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後さらに0℃で1時間攪拌した。攪拌終了後、0℃で3時間放置後、析出した黄色の結晶を桐山ロートを用いてろ過した。得られた結晶を500mLのエタノールで再結晶を行ない精製しトリス（サリチリデンイミノエチル）アミンの結晶143gを得た。

上記で得られたトリス（サリチリデンイミノエチル）アミンの結晶1.0g（0.002mol）をエタノール100mLに溶解し、この溶液に塩化マンガン・4水和物0.43g（0.002mol）を室温下で添加した。減圧下エタノールを約50mLになるまで濃縮した後、5℃下で24時間放置した。析出した深緑色の結晶をろ別し（トリス（サリチリデンイミノエチル）アミン）-マンガン錯体（触媒2）の結晶1.1gを得た。

触媒3：（N，N'-エチレンビス（4-ヒドロキシサリチリデンイミニネート

### )) -マンガン錯体の合成

材料として、エチレンジアミン（東京化成工業（株）製 試薬）、2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド（関東化学（株）製 試薬）、塩化マンガン・4水和物（関東化学（株）製 試薬）、メタノール（関東化学（株）製 試薬）、エタノール（甘糟化学産業（株）製 試薬）を用い、以下の方法で合成を行った。

エチレンジアミン30.1g (0.501mol) を反応容器に入れメタノール300mLで溶解し、0℃に冷却した。これに2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド138.1g (1.000mol) をメタノール100mLで溶解した溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後さらに0℃で1時間攪拌した。攪拌終了後、0℃で3時間放置後、析出した黄色の結晶を桐山ロートを用いてろ過した。得られた結晶を500mLのエタノールで再結晶を行ない精製しN, N'-エチレンビス(4-ヒドロキシサリチリデンイミネート)の結晶135gを得た。

上記で得られたN, N'-エチレンビス(4-ヒドロキシサリチリデンイミネート)の結晶1.0g (0.003mol) をエタノール100mLに溶解し、この溶液に塩化マンガン・4水和物0.66g (0.003mol) を室温下で添加した。減圧下エタノールを約50mLになるまで濃縮した後、5℃下で24時間放置した。析出した茶色の結晶をろ別し(N, N'-エチレンビス(4-ヒドロキシサリチリデンイミネート)) -マンガン錯体(触媒3)の結晶1.0gを得た。

### 20 触媒4: トリス((2-ピリジル)メチル)アミン-マンガン錯体の合成

材料として、2-(クロロメチル)ピリジン塩酸塩(シグマアルドリッチ(株)製 試薬)、2, 2'-ジピコリルアミン(東京化成工業(株)製 試薬)、塩化マンガン・4水和物(関東化学(株)製 試薬)、5.4N水酸化ナトリウム(水酸化ナトリウム(関東化学(株)製 試薬)を用いて調製)、ジエチルエーテル(関東化学(株)製 試薬)、エタノール(甘糟化学産業(株)製 試薬)を用い、特開平10-140193号公報実施例に準じて配位子(トリス((2-ピリジル)メチル)アミン)を合成した。

得られた配位子の結晶1.0g (0.003mol) をエタノール100mLに溶解し、この溶液に塩化マンガン・4水和物0.68g (0.003mol)



を室温下で添加した。減圧下エタノールを約50 mLになるまで濃縮した後、5℃下で24時間放置した。析出した結晶をろ別し（トリス（（2-ピリジル）メチル）アミン-マンガン錯体（触媒4）の結晶1.1 gを得た。

漂白活性化剤3：4-ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムの合

5 成

原料としてp-フェノールスルホン酸ナトリウム（関東化学（株）製 試薬）、N, N-ジメチルホルムアミド（関東化学（株）製 試薬）、ラウリン酸クロライド（東京化成工業（株）製 試薬）、アセトン（関東化学（株）製 試薬）を用い、以下の方法で合成を行った。

- 10 予め脱水処理したp-フェノールスルホン酸ナトリウム100 g（0.46 mol）をジメチルホルムアミド300 g中に分散させ、マグネチックスターラーで攪拌しながらラウリン酸クロライドを50℃で30分かけて滴下した。滴下終了後3時間反応を行い、ジメチルホルムアミドを減圧下（0.5～1 mmHg）、100℃で留去し、アセトン洗浄後、水／アセトン（＝1／1 mol）溶媒中
- 15 にて再結晶させた。収率は90％であった。

漂白活性化剤4：4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムの合成

原料としてp-フェノールスルホン酸ナトリウム（関東化学（株）製 試薬）、N, N-ジメチルホルムアミド（関東化学（株）製 試薬）、ペラルゴン酸クロライド（東京化成工業（株）製 試薬）、アセトン（関東化学（株）製 試薬）を用い、以下の方法で合成を行った。

- 20 予め脱水処理したp-フェノールスルホン酸ナトリウム100 g（0.51 mol）をN, N-ジメチルホルムアミド300 g中に分散させ、マグネチックスターラーで攪拌しながらペラルゴン酸クロライド90 g（0.51 mol）を50℃で30分かけて滴下した。滴下終了後3時間反応を行い、N, N-ジメチルホルムアミドを減圧下（0.5～1 mmHg）、100℃で留去した。アセトン
- 25 洗浄後、水／アセトン＝1／1（mol比）溶媒中にて再結晶を行って精製し、ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムの結晶146 gを得た。

漂白活性化剤造粒物Bの調製方法

漂白活性化剤として漂白活性化剤2の4-ドデカノイルオキシ安息香酸（三井化

学(株)製)70質量部、PEG〔ポリエチレングリコール#6000M(ライオン(株)製)〕20質量部、炭素数14の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム粉末品(リポランPJ-400(ライオン(株)製))5質量部の割合になるようにホソカワミクロン社製エクストールド・オーミックスEM-6型に供給し、  
5、混練押し出し(混練温度60℃)することにより径が0.8mm $\phi$ のヌードル状の押し出し品を得た。この押し出し品(冷風により20℃に冷却)を、ホソカワミクロン社製フィッツミルDKA-3型に導入し、また助剤としてA型ゼオライト粉末5質量部を同様に供給し、粉碎して平均粒径約700 $\mu$ mの漂白活性化剤造粒物Bを得た。

#### 10 漂白活性化剤造粒物Cの調製方法

漂白活性化剤として漂白活性化剤3の4-ドデカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた他は、漂白活性化剤造粒物Bと同様にして漂白活性化剤造粒物Cを調製した。

#### 漂白活性化剤造粒物Dの調製方法

15 漂白活性化剤として漂白活性化剤4の4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた他は、漂白活性化剤B造粒物と同様にして漂白活性化剤造粒物Dを調製した。

[実施例36~113及び比較例12~35]

下記表6~表11に示す組成に従って、下記方法にて調製した界面活性剤含有  
20 粒子群A~Lより選ばれる1又は2種と過炭酸塩、パウダー、漂白活性化触媒、表5に示す造粒物、前述の漂白活性化剤造粒物A~D、その他の成分を水平円筒型転動混合機(円筒直径585mm、円筒長さ490mm、容器131.7Lのドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス20mm、高さ45mmの邪魔板を2枚有するもの)で、充填率30容積%、回転数22rpm、25℃の条件で1  
25 分間転動し混合し、実施例36~113及び比較例12~35の漂白洗浄剤組成物を得た。各漂白洗浄剤組成物について、下記方法により、漂白力、衣類の損傷、着色、衣類の退色、洗浄力を評価した。結果を表6~11に併記する。

#### 評価方法

##### (I) カレー汚染布の調製

漂白剤組成物の「(I) カレー汚染布の調製」の欄と同様

(II) ビリルビン汚染布の調製

ビリルビン（東京化成工業（株）製、試薬）0.06 g をクロロホルム100 mL に分散、溶解した。この溶液を6×6 cm の木綿布（金巾#20）1枚に0.14 mL 滴下、自然乾燥したのち、遮光して1昼夜室温で放置してビリルビン汚染布を得た。

(III) 漂白力

① カレー汚染布に対する漂白力（漂白力1）

U. S. Testing社のTerg-O-Tometerを使用し、これに上記の(I) カレー汚染布の調製で得られたカレー汚染布（5×5 cm）5枚とメリヤス布をいれて浴比を30倍に調節した。所定硬度と温度（ドイツ3° DH（塩化カルシウムをイオン交換水に溶解して調製）、25℃）の水900 mLを入れた後、表6～11に示す漂白洗浄剤組成物を1.35 g 添加して120 rpmで15分間洗浄後、1分間流水すすぎを行い、脱水乾燥した。

原布及び洗浄前後の反射率は日本電色工業（株）製 NDR-101DPで460 nmのフィルターを使用して測定し、次式により漂白力を求め、漂白性能の評価を行った。漂白力は5枚の汚染布に対する漂白力の平均値を求め、下記基準で評価した。

$$\text{漂白力 (\%)} = \frac{\text{漂白処理後の反射率} - \text{漂白処理前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{漂白処理前の反射率}} \times 100$$

〔評価基準〕

×：基準組成に比べて漂白力が低い

△：基準組成に比べて漂白力が同等以上0%以上+10%未満

○：基準組成に比べて漂白力が高く、+10%以上+15%未満

◎：基準組成に比べて漂白力が著しく高く、+15%以上

基準組成

過炭酸ナトリウム4%、界面活性剤含有粒子群A94%、酵素A2%（漂白力

35%)

②ビリルビン汚染布に対する漂白力（漂白力2）

U. S. Testing社のTerg-O-Tometerを使用し、これに上記の（I I）ビリルビン汚染布の調製で得られたビリルビン汚染布（6×6 cm）5枚とメリヤス布をいれて浴比を30倍に調整した。所定硬度と温度（ドイツ3° DH（塩化カルシウムをイオン交換水に溶解して調製），25℃）の水900 mLを入れた後、表6～11に示す漂白洗浄剤組成物を0.6 g添加して120 rpmで10分間洗浄後、1分間流水すすぎを行い、脱水乾燥した。

原布及び洗浄前後の反射率は日本電色工業（株）製 NDR-101DPで460 nmのフィルターを使用して測定し、次式により漂白力を求め、漂白性能の評価を行った。漂白力は5枚の汚染布に対する漂白力の平均値を求め、下記基準で評価した。

$$\text{漂白力 (\%)} = \frac{\text{漂白処理後の反射率} - \text{漂白処理前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{漂白処理前の反射率}} \times 100$$

〔評価基準〕

×：基準組成に比べて漂白力が低い

△：基準組成に比べて漂白力が同等以上0%以上+10%未満

○：基準組成に比べて漂白力が高く、+10%以上15%未満

◎：基準組成に比べて漂白力が著しく高く、+15%以上

基準組成（25℃、3° DH、10分間洗浄）

過炭酸ナトリウム4%、界面活性剤含有粒子群A94%、酵素A2%（漂白力45%）

（I V）衣類の損傷・着色

表6～11に示す漂白洗浄剤組成物について、「粉末漂白剤組成物」の代わりに「漂白洗浄剤組成物」とする以外は、前記漂白剤組成物の「（I I I）衣類の損傷・着色」の欄と同様に損傷・着色試験を行った。

（V）退色

表6～11に示す漂白洗浄剤組成物について、「粉末漂白剤組成物」の代わりに「漂白洗浄剤組成物」とする以外は、前記漂白剤組成物の「(IV) 退色」の欄と同様に退色試験を行った。

#### (VI) 洗浄力

- 5 U. S. Testing社のTerg-O-Tometerを使用し、これに人工汚染布（平野油脂社製）を10枚とメリヤス布をいれて浴比を30倍に調整した。所定硬度と温度（ドイツ3° DH（塩化カルシウムをイオン交換水に溶解して調製）、25℃）の水900mLを入れた後、表6～11に示す漂白洗浄剤組成物を0.6g添加して120rpmで10分間洗浄後、1分間流水すすぎを  
10 行い、脱水乾燥して洗浄布とした。

下記で表されるクベルカムンク式により洗浄力を求めた。

クベルカムンク式：

$$\text{洗浄力 (\%)} = \frac{(\text{洗浄前K/S}) - (\text{洗浄後K/S})}{(\text{洗浄前K/S}) - (\text{原布K/S})} \times 100$$

- ここで、 $K/S = (1 - R)^2 / 2R$ 、Rは、日本電色製の色差計Σ-90を用いて測定される反射率である。そして、洗浄力の評価は、試験布10枚の平均  
15 値で行った。なお、評価基準を以下に設定した。

〔洗浄力の基準〕

◎：75%以上

○：50%以上75%未満

×：50%未満

- 20 なお、各粒子及び洗剤組成物の性状等は以下の通り測定した。結果を表6～11に併記する。

#### (VII) 平均粒径の測定

- 各サンプル及びその混合物について、目開き1680μm、1410μm、190μm、1000μm、710μm、500μm、350μm、250μm、  
25 、149μm、の9段の篩と受け皿を用いて分級操作を行なった。分級操作は、受け皿に目開きの小さな篩から目開きの大きな篩の順に積み重ね、最上部の1680μmの篩の上から100g/回のペースサンプルを入れ、蓋をしてロータッ

ブ型ふるい振盪機（（株）飯田製作所製、タッピング：156回/分、ローリング：290回/分）に取り付け、10分間振動させた後、それぞれの篩及び受け皿上に残留したサンプルを篩目ごとに回収して、サンプルの質量を測定した。

受け皿と各篩との質量頻度を積算していくと、積算の質量頻度が、50%以上  
5 となる最初の篩の目開きを  $a \mu\text{m}$  とし、 $a \mu\text{m}$  よりも一段大きい篩の目開きを  $b \mu\text{m}$  とし、受け皿から  $a \mu\text{m}$  の篩までの質量頻度の積算を  $c\%$ 、また  $a \mu\text{m}$  の篩上の質量頻度を  $d\%$  として、次式より平均粒径（質量50%）を求めた。

$$\text{平均粒径（質量50\%）} = 10^{\frac{(50 - (c - d / (\log b - \log a) \times \log b))}{(d / (\log b - \log a))}}$$

#### 10 (VIII) 嵩密度の測定

各サンプル及びその混合物の嵩密度はJIS K3362に準じて測定した。

15

20

25

[表6]

組成(%)		実施例													比較例				
		36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	12	13	14	15	
過炭酸塩		4	4	4	4	4	4	4	10	13	18	3	4	4	4	10	18	4	
パウダー	種類	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	—	1	—	—	
	量	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	5	—	—	
漂白活性化触媒 (非造粒)	種類	1	2	3	4	5	6	2	2	2	2	2	2	—	—	1	2		
	量	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.3	0.01	—	—	0.1	0.1	
造粒物	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
漂白活性化剤造 粒物	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
その他の成分	HEDP-4Na		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	EDTMP		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	4ホウ酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	クエン酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	カチオン界面 活性剤		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ベントナイト		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	酵素	種類	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	
		量	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	
	非晶質 珪酸塩	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A
		量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
界面活性剤含有 粒子群	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	量	残部																	
合計		100																	
漂白力1(カレー)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	
漂白力2(ビリルビン)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	
衣類の損傷		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	1	1	
着色		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
衣類の退色		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	2	2	
洗浄力		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	
界面活性剤(%)		29	29	29	29	29	29	29	27	26	25	30	29	29	31	27	26	21	
平均粒径)μm)		519	519	519	519	519	519	519	531	537	547	517	518	519	542	532	574	381	
嵩密度 (g/mL)		0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.84	0.82	0.84	0.89	

[表7]

組成(%)		実施例													比較例			
		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	16	17	18	19
過炭酸塩		4	4	4	4	4	4	4	4	10	16	3	4	4	4	4	10	4
パウダー	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
漂白活性化触媒 (非造粒)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
造粒物	種類	3	4	5	6	7	12	14	15	4	4	5	4	4	1	8	9	13
	量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5	0.1	1	1	1	1
漂白活性化剤造 粒物	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
その他の成分	HEDP-4Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	EDTMP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4-オキシナトリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	クエン酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カチオン界面 活性剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ベントナイト	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	酵素	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		量	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	非晶質 珪酸塩	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A	A	—
		量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	10	—
界面活性剤含有 粒子群	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	量	残部																
合計		100																
漂白力1(カレー)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
漂白力2(ビルベン)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
衣類の損傷		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	2	3	2	1
着色		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
衣類の退色		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	3	3	1
洗浄力		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
界面活性剤(%)		31	31	31	31	31	31	31	31	29	27	31	31	31	31	21	25	31
平均粒径(μm)		542	542	542	542	542	542	542	542	564	566	540	544	546	542	377	499	542
嵩密度(g/mL)		0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.83	0.84	0.84	0.84	0.84	0.89	0.85	0.84



[表 8]

組成(%)		実施例													比較例				
		62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	20	21	22	23	
過炭酸塩		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
パウダー	種類	—	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—		
	量	—	—	—	—	5	5	5	3	3	3	5	4	4	—	—	—	—	
漂白活性化触媒 (非造粒)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
造粒物	種類	4	4	4	4	4/ 11	4	4	4	4	4	4	4	4	—	—	—	—	
	量	1	1	1	1	0.5/ 0.3	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	—	—	—	—	
漂白活性化触造 粒物	種類	—	—	—	—	—	D	D	B	B	C	D	E	F	A	C	—	—	
	量	—	—	—	—	—	0.3	0.2	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	—	—	
その他の成分	HEDP-4Na		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	EDTMP		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	4ホウ酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	クエン酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	カチオン界面 活性剤		—	—	—	1	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	
	ベントナイト		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	酵素	種類	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	
		量	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	非晶質珪酸 塩	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A
		量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
界面活性剤含有 粒子群	種類	B	C	D	E	F	G	H	B	C	D	E	D	D	B	D	F	H	
	量	残部																	
合計		100																	
漂白力1(カレー)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	
漂白力2(ビリルビン)		○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△	
衣類の損傷		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
着色		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
衣類の退色		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	5	
洗浄力		○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	×	
界面活性剤(%)		24	29	22	22	17	18	21	23	28	21	22	21	21	24	22	17	13	
平均粒径(μm)		544	534	314	402	367	346	385	527	518	305	374	302	303	546	316	363	250	
嵩密度(g/mL)		0.86	0.77	0.76	0.78	0.50	0.52	0.79	0.85	0.77	0.75	0.76	0.75	0.75	0.86	0.79	0.51	0.88	

[表 9]

組成(%)		実施例														比較例			
		75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	24	25	26	27	
過炭酸塩		15	15	15	15	15	15	15	15	15	12	15	15	15	15	15	15	15	
パウダー	種類	—	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	
	量	—	—	—	—	5	5	5	3	3	3	5	4	4	—	—	—	—	
漂白活性化触媒 (非造粒)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
造粒物	種類	4	4	4	4	4/ 11	4	4	4	4	4	4	4	4	—	—	8	9	
	量	1	1	1	1	0.5/ 0.3	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	—	—	0.5	0.5	
漂白活性化剤 造粒物	種類	—	—	—	—	—	D	D	B	B	B	D	E	F	—	D	—	—	
	量	—	—	—	—	—	0.3	0.2	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	—	0.2	—	—	
その他の成分	HEDP-4Na		—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	1	1	—	—	—	—	
	EDTMP		—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	
	4ボウ酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	2	—	—	—	—	—	
	クエン酸ナトリウム		3	3	3	3	3	3	3	3	—	—	3	3	3	3	3	3	
	カチオン界面 活性剤		—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ペントナイト		—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	酵素	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
		量	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	非晶質珪 酸塩	種類	A	B	C	D	E	E	E	A	A	A	A	A	E	—	E	A	A
		量	5	5	5	5	5	5	5	3	3	1	1	3	3	—	5	1	50
界面活性剤含有 粒子群	種類	A	A	A	B	B	C	D	E	E	F	G	H	H	B	D	F	H	
	量	残部																	
合計		100																	
漂白力1(カレー)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	
漂白力2(ビルビン)		○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	○	
衣類の損傷		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5	6	3	2	
着色		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
衣類の退色		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	5	3	3	
洗浄力		◎	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	
界面活性剤合計(%)		24	24	23	19	18	21	16	17	17	14	15	16	17	21	18	14	7	
平均粒径(μm)		514	514	498	514	488	481	316	393	385	371	375	385	394	547	334	384	227	
濃密度(g/mL)		0.83	0.83	0.82	0.85	0.83	0.77	0.75	0.77	0.77	0.54	0.57	0.78	0.79	0.84	0.77	0.55	0.90	

[表10]

組成(%)		実施例														比較例			
		88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	28	29	30	31	
過炭酸塩		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
パウダー	種類	—	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	
	量	—	—	—	—	5	5	5	3	3	3	5	4	4	20	—	—	—	
漂白活性化触媒 (非造粒)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
造粒物	種類	17	18	19	20	17	18	19	20	17	18	19	21	20	—	—	—	—	
	量	1	1	2	1	1	1	2	1	1	1	2	1	1	—	—	—	—	
漂白活性化剤 造粒物	種類	—	—	—	—	D	D	D	D	B	B	B	D	F	A	—	A	—	
	量	—	—	—	—	0.3	0.3	0.2	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.5	—	
その他の成分	HEDP-4Na		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	EDTMP		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	4ホウ酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	クエン酸ナトリウム		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	カチオン界面 活性剤		—	—	—	1	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	
	ペントナイト		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	酵素	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
		量	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	非晶質 珪酸塩	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
界面活性剤含有 粒子群	種類	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	D	H	C	C	H	H	
	量	残部																	
合計		100																	
漂白力1(カレー)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△	△	△	
漂白力2(ビルビン)		○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	△	○	△	
衣類の損傷		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
着色		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
衣類の退色		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	
洗浄力		◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	
界面活性剤(%)		30	30	30	31	23	23	22	23	27	27	29	21	21	22	29	22	22	
平均粒径(μm)		544	544	538	538	520	520	509	524	515	516	483	300	388	429	540	408	410	
嵩密度(g/mL)		0.84	0.84	0.83	0.83	0.84	0.84	0.83	0.84	0.76	0.76	0.75	0.74	0.79	0.72	0.78	0.80	0.80	

[表 11]

組成(%)		実施例													比較例			
		101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	32	33	34	35
過炭酸塩		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
パウダー	種類	—	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—
	量	—	—	—	—	5	5	5	5	3	3	3	3	4	10	—	—	—
漂白活性化触媒 (非造粒)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
造粒物	種類	17	18	19	20	17	18	19	20	17	18	19	20	21	—	—	—	—
	量	1	1	2	1	1	1	2	1	1	1	2	1	1	—	—	—	—
漂白活性化剤造 粒物	種類	—	—	—	—	D	D	D	D	B	B	B	B	E	A	—	A	—
	量	—	—	—	—	0.3	0.3	0.2	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.5	—
その他の成分	HEDP-4Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	EDTMP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4ホウ酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	クエン酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カチオン界面 活性剤	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—
	ベントナイト	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	酵素	種類	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B
		量	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	非晶質 珪酸塩	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
界面活性剤含有 粒子群	種類	A	A	A	A	B	B	B	B	C	D	E	D	D	B	A	B	C
	量	50	50	70	70	80	80	50	50	50	50	50	50	50	45	35	60	15
界面活性剤含有 粒子群	種類	I	J	K	L	L	K	J	I	J	J	J	I	I	I	I	I	I
	量	残部																
合計		100																
漂白力1(カレー)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
漂白力2(ビリルビン)		○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○	△
衣類の損傷		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
着色		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
衣類の退色		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
洗浄力		◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
界面活性剤(%)		31	27	28	30	23	23	22	26	25	22	23	26	25	25	32	27	32
平均粒径(μm)		472	548	502	500	506	507	513	451	523	404	431	334	330	428	450	491	415
濃密度(g/mL)		0.57	0.80	0.80	0.81	0.79	0.79	0.76	0.65	0.73	0.72	0.71	0.61	0.60	0.61	0.62	0.72	0.55

### 成型物含有漂白洗浄剤組成物

- 前記造粒物又は成型物の調製に記載の造粒物②の代わりに前記成型物①を用いる以外は、実施例 89、93、97、99、100、106、113と同様に漂白洗浄剤組成物を調製して、上記同様の評価を行った結果、それぞれ、実施例 89、93、97、99、100、106、113と同様の評価結果を得た。

## [実施例 114～158]

## タブレット漂白洗浄剤組成物

上記の実施例 69～113 の各漂白洗浄剤組成物 91.4 質量部に、0.1 質量部のジプロピレングリコールを噴霧し、引き続き微粉 A 型ゼオライトを 1.5 質量部加え、30 秒間混合した。さらに崩壊剤である ARBOCEL TF30 HG (レッテンマイヤー社) 7 質量部を添加し 30 秒間混合し、圧縮成形前混合物を得た。この圧縮成形前混合物を直径 34 mm の打錠金型 (平面の形状: 丸型、側面の形状: 平型ふち角) を 27 本装備したロータリー式打錠機 (FETTE 社 PT3090/TSC) で圧縮成形前混合物充填量 20.0 g ± 0.1 g、予圧 1 kN、本圧 4～6 kN、ローター回転数 22 rpm、打錠能力 600 錠/分、打錠温度 25℃ という条件で打錠し、質量 20 g、直径 34 mm、厚み 1.6～1.8 mm のタブレット漂白洗浄剤組成物を得た (実施例 114～158)。

なお、本圧は成形直後のタブレット強度 (タブレットを錠剤強度計 (岡田精工製 TD-75 N) にかけて、毎分 20 mm の速度で加圧アームを動かし、タブレットの直径方向に力を加えて、崩れるまでの最大応力) が 45 N となるように 4～6 kN の間で調整した。

この各タブレット漂白洗浄剤組成物について漂白力、衣類の損傷、着色、衣類の退色、洗浄力を評価した結果、実施例 69～113 と同様の評価結果を得た。

表中の界面活性剤含有粒子群 A～L の製造方法を下記に、その組成を表 12、表 13 に示す。

界面活性剤含有粒子群 A の製造方法

下記表 12 に示す組成に従って、以下の手順で界面活性剤含有粒子群 A を調製した。

まず、攪拌装置を装備したジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を 60℃ に調整した。これに  $\alpha$ -SF ( $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム) とノニオン界面活性剤を除く界面活性剤及びポリエチレングリコール (PEG 6000) を添加し、10 分間攪拌した。続いてポリマーと蛍光増白剤とを添加し、さらに 10 分間攪拌した後、粉末 A 型ゼオライト (ゼオライト A) の一部 (2.0 % 相当量 (対各粒子群、以下同じ) の捏和時添加用の A 型ゼオライト、3.2 %

相当量の粉碎助剤用A型ゼオライト、1.5%相当量の表面被覆用のA型ゼオライトを除く)、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを添加した。そして、さらに20分間攪拌して水分38%の噴霧乾燥用スラリーを調製した後、向流式噴霧乾燥塔を用いて熱風温度280℃の条件で噴霧乾燥し、平均粒径320 $\mu$ m、嵩密度0.30g/mL、水分(105℃、2時間の減量分、以下同じ)5%の噴霧乾燥粒子を得た。

一方、原料の脂肪酸エステルをスルホン化し、中和して得られた $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウムの水性スラリー(水分濃度25%)に、ノニオン界面活性剤の一部( $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウムに対して25%)を添加し、水分を11%になるまで薄膜式乾燥機で減圧濃縮して、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウムとノニオン界面活性剤の混合濃縮物を得た。

上述の乾燥粒子と、この混合濃縮物、2.0%相当量のA型ゼオライト、0.5%相当量の噴霧添加用を除く残りのノニオン界面活性剤及び水を連続ニーダー((株)栗本鐵工所製、KRC-S4型)に投入し、捏和能力120kg/h、温度60℃の条件で捏和し、界面活性剤含有混練物を得た。この界面活性剤含有混練物を穴径10mmのダイスを装備したプレッターダブル(不二パウダル(株)製、EXDFJS-100型)を用いて押し出しつつ、カッターで切断し(カッター周速は5m/s)長さ5~30mm程度のペレット状界面活性剤含有成型物を得た。

次いで、得られたペレット状界面活性剤含有成型物に粉碎助剤としての粒子状A型ゼオライト(平均粒径180 $\mu$ m)を3.2%相当量添加し、冷風(10℃、15m/s)共存下で直列3段に配置したフィッツミル(ホソカワミクロン(株)製、DKA-3)を用いて粉碎した(スクリーン穴径:1段目/2段目/3段目=12mm/6mm/3mm、回転数:1段目/2段目/3段目いずれも4700rpm)。最後に水平円筒型転動混合機(円筒直径585mm、円筒長さ490mm、容器131.7Lのドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス20mm、高さ45mmの邪魔板を2枚有するもの)で、充填率30容積%、回転数22rpm、25℃の条件で1.5%相当量の微粉A型ゼオライト加え、0.5%相当量のノニオン界面活性剤と香料を噴霧しつつ、1分間転動し表面改質し

て、界面活性剤含有粒子を得た。

得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子をベルトコンベアで0.5 m/sの速度で移送しつつ（ベルトコンベア上の界面活性剤含有粒子の層高30 mm、層幅300 mm）その表面に色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群A（平均粒径550  $\mu$ m、嵩密度0.84 g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Bの製造方法

下記表12に示す組成に従って、以下の手順で界面活性剤含有粒子群Bを調製した。

10    まず、攪拌装置を装備したジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を60℃に調整した。これに $\alpha$ -SF（ $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム）とノニオン界面活性剤を除く界面活性剤及びポリエチレングリコールを添加し、10分間攪拌した。続いてアクリル酸/マレイン酸共重合体のナトリウム（ポリマーA）とHIDSと蛍光増白剤とを添加し、さらに10分間攪拌した後、粉末A型ゼオライトの一部（7.0%相当量の捏和時添加用のA型ゼオライト、3.2%相当量の粉碎助剤用A型ゼオライト、1.5%相当量の表面被覆用のA型ゼオライトを除く）、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを添加した。そして、さらに20分間攪拌して水分38%の噴霧乾燥用スラリーを調製した後、向流式噴霧乾燥塔を用いて熱風温度280℃の条件で噴霧乾燥し、平均粒径290  $\mu$ m、嵩密度0.32 g/mL、水分5%の噴霧乾燥粒子を得た。

25    一方、原料の脂肪酸エステルをスルホン化し、中和して得られた $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウムの水性スラリー（水分濃度25%）に、ノニオン界面活性剤の一部（ $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウムに対して25%）を添加し、水分を11%になるまで薄膜式乾燥機で減圧濃縮して、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウムとノニオン界面活性剤の混合濃縮物を得た。

上述の乾燥粒子と、この混合濃縮物、7.0%相当量のA型ゼオライト、0.5%相当量の噴霧添加用を除く残りのノニオン界面活性剤及び水を連続ニーダー（（株）栗本鐵工所製、KRC-S4型）に投入し、捏和能力120 kg/h、温度60℃の条件で捏和し、界面活性剤含有混練物を得た。

この界面活性剤含有混練物を穴径10mmのダイスを装備したペレッタダブ  
ル（不二パウダル（株）製、EXDFJS-100型）を用いて押し出しつつ、  
カッターで切断し（カッター周速は5m/s）長さ5～30mm程度のペレット  
状界面活性剤含有成型物を得た。

- 5 次いで、得られたペレット状界面活性剤含有成型物に粉碎助剤としての粒子状  
A型ゼオライト（平均粒径180 $\mu$ m）を3.2%相当量添加し、冷風（10℃  
、15m/s）共存下で直列3段に配置したフィッツミル（ホソカワミクロン（  
株）製、DKA-3）を用いて粉碎した（スクリーン穴径：1段目/2段目/3  
段目=12mm/6mm/3mm、回転数：1段目/2段目/3段目いずれも4  
10 700rpm）。最後に水平円筒型転動混合機（円筒直径585mm、円筒長さ  
490mm、容器131.7Lのドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス2  
0mm、高さ45mmの邪魔板を2枚有するもの）で、充填率30容積%、回転  
数22rpm、25℃の条件で1.5%相当量の微粉A型ゼオライト加え、0.  
5%相当量のノニオン界面活性剤と香料を噴霧しつつ、1分間転動し表面改質し  
15 て、界面活性剤含有粒子を得た。

得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群  
Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群B（平  
均粒径550 $\mu$ m、嵩密度0.86g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Cの製造方法

- 20 下記表12に示す組成のうち、ノニオン界面活性剤、2.0%相当量の捏和時  
添加用のA型ゼオライト、3.2%相当量の粉碎助剤用A型ゼオライト、1.5  
%相当量の表面被覆用のA型ゼオライト、色素及び香料を除く成分を水に溶解若  
しくは分散させた水分38%のスラリーを調製した後、向流式噴霧乾燥塔を用い  
て熱風温度300℃の条件で噴霧乾燥し、平均粒径330 $\mu$ m、嵩密度0.30  
25 g/mL、水分3%の噴霧乾燥粒子を得た。この乾燥粒子と共に、2.0%相当  
量のA型ゼオライト、0.5%相当量の噴霧添加用を除くノニオン界面活性剤及  
び水を連続ニーダー（（株）栗本鐵工所製、KRC-S4型）に投入し、捏和能  
力120kg/h、温度60℃の条件で捏和し、界面活性剤含有混練物を得た。

この界面活性剤含有混練物を穴径10mmのダイスを装備したペレッタダブ



ル（不二パウダル（株）製、EXDFJS-100型）を用いて押し出しつつ、  
カッターで切断し（カッター周速は5m/s）長さ5～30mm程度のペレット  
状界面活性剤含有成型物を得た。

次いで、得られたペレット状界面活性剤含有成型物に粉碎助剤としての粒子状  
5 A型ゼオライト（平均粒径180 $\mu$ m）を3.2%相当量添加し、冷風（10℃  
、15m/s）共存下で直列3段に配置したフィッツミル（ホソカワミクロン（  
株）製、DKA-3）を用いて粉碎した（スクリーン穴径：1段目/2段目/3  
段目=12mm/6mm/3mm、回転数：1段目/2段目/3段目いずれも4  
700rpm）。最後に水平円筒型転動混合機（円筒直径585mm、円筒長さ  
10 490mm、容器131.7Lのドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス2  
0mm、高さ45mmの邪魔板を2枚有するもの）で、充填率30容積%、回転  
数22rpm、25℃の条件で1.5%相当量の微粉A型ゼオライト加え、0.  
5%相当量のノニオン界面活性剤と香料を噴霧しつつ、1分間転動し表面改質し  
て、界面活性剤含有粒子を得た。

15 得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群  
Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群C（平  
均粒径540 $\mu$ m、嵩密度0.77g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Dの製造方法

下記表12に示す組成に従って、以下の手順で界面活性剤含有粒子群Dを調製  
20 した。

まず、攪拌装置を装備したジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を50℃に  
調整した。これに硫酸ナトリウム、蛍光増白剤を添加し、10分間攪拌した。続  
いて、炭酸ナトリウムを添加した後にアクリル酸/マレイン酸共重合体のナトリ  
ウム塩とASDAを添加し、さらに10分間攪拌した後、塩化ナトリウム及び粉  
25 末A型ゼオライトの一部を添加した。そして、さらに30分間攪拌して噴霧乾燥  
用スラリーを調製した。

得られた噴霧乾燥用スラリーの温度は50℃であった。このスラリーを、圧力  
噴霧ノズルを具備した向流式噴霧乾燥装置で噴霧乾燥を行い、水分3%、嵩密度  
が0.50g/mL、平均粒径が250 $\mu$ mの噴霧乾燥粒子を得た。

これとは別に、ノニオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、アニオン界面活性剤（LAS-Na、AS-Na、 $\alpha$ -SF-Na及び石鹼）を、80℃の温度条件で混合して、含水量10質量%の界面活性剤組成物を調製した。LAS-Naは水酸化ナトリウム水溶液で中和した溶液状で使用した。

- 5     そして、得られた噴霧乾燥粒子を、鋤刃状ショベルを装備し、ショベルー壁面間クリアランスが5mmのレーディゲミキサー（（株）マツボー製、M20型）に投入（充填率50容積%）し、ジャケットには80℃の温水を10L/分の流量で流しながら、主軸（150rpm）とチョッパー（4000rpm）の攪拌を開始した。そこに上記で調製した界面活性剤組成物を2分間かけて投入し、その後に5分間攪拌した後、層状珪酸塩（SKS-6、平均粒径5 $\mu$ m）及び粉末A型ゼオライトの一部（10%相当量）を投入して2分間攪拌することによって、界面活性剤含有粒子を得た。

- 15     得られた界面活性剤含有粒子と、粉末A型ゼオライトの一部（2%相当量）をVブレンダーで混合し、香料を噴霧した後、界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群D（平均粒径300 $\mu$ m、嵩密度0.75g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Eの製造方法

- 20     下記表12に示す組成のうち、5.0%相当量の表面被覆用のA型ゼオライト、ポリエチレングリコール、層状珪酸塩、色素及び香料を除く成分を水に溶解もしくは分散させた水分38%のスラリーを調製した後、向流式噴霧乾燥塔を用いて熱風温度300℃の条件で噴霧乾燥し、平均粒径320 $\mu$ m、嵩密度0.36g/mL、水分3%の噴霧乾燥粒子を得た。この噴霧乾燥粒子を鋤刃状ショベルを装備し、ショベルー壁面間クリアランスが5mmのレーディゲミキサー（（株）マツボー製、M20型）に投入（充填率50容積%）し、主軸200rpm、チョッパー200rpmの攪拌を開始した。攪拌開始後30秒後に60℃に加温したポリエチレングリコール及び水を2分で添加して、ジャケット温度30℃の条件で攪拌造粒を平均粒径400 $\mu$ mになるまで継続した。

最後に層状珪酸塩（SKS-6、平均粒径5 $\mu$ m）及び5.0%相当量の微粉

A型ゼオライトを添加して1分間攪拌して表面改質し香料を噴霧して界面活性剤含有粒子を得た。

得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子をベルトコンベアで0.5 m/s の速度で移送しつつ（ベルトコンベア上の界面活性剤含有粒子の層高30 mm、層幅300 mm）その表面に色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群E（平均粒径400  $\mu$ m、嵩密度0.78 g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Fの製造方法

下記表12に示す組成に従って、以下の手順で界面活性剤含有粒子群Fを調製した。まず、攪拌装置を装備したジャケット付き混合槽に水を入れ、温度を60℃に調整した。A型ゼオライト、炭酸ナトリウム、色素及び香料を除く成分を水に溶解若しくは分散させた水分38%のスラリーを調製した後、向流式噴霧乾燥塔を用いて熱風温度300℃の条件で噴霧乾燥し、平均粒径280  $\mu$ m、嵩密度0.32 g/mL、水分6%の噴霧乾燥粒子を得た。

これに水平円筒型転動混合機（円筒直径585 mm、円筒長さ490 mm、容器131.7 Lのドラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス20 mm、高さ45 mmの邪魔板を2枚有するもの）で、充填率30容積%、回転数22 rpm、25℃の条件で微粉A型ゼオライトと炭酸ナトリウムを加え、香料を噴霧しつつ、1分間転動し表面改質して、界面活性剤含有粒子を得た。

得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群F（平均粒径350  $\mu$ m、嵩密度0.48 g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Gの製造方法

下記表12に示す組成に従って、界面活性剤含有粒子群Fを製造した方法と同様の手順で界面活性剤含有粒子群Gを製造し、界面活性剤含有粒子群G（平均粒径350  $\mu$ m、嵩密度0.50 g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Hの製造方法

下記表12に示す組成のうち、界面活性剤、表面被覆に用いる5.0%相当量のP型ゼオライト（ゼオライトB）、色素、香料を除くすべての原料（温度25

℃)を鋤刃状ショベルを装備し、ショベルー壁面間クリアランスが5mmのレー  
ディゲミキサー(株)マツボー製、M20型)に投入(充填率50容積%)し  
、主軸200rpm、チョッパー200rpmの攪拌を開始した。攪拌開始後3  
0秒後に界面活性剤混合物(ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤を予め  
5 0℃に加熱して均一混合したもの)及び水(温度60℃)を2分で添加して、ジ  
ャケット温度30℃の条件で攪拌造粒を平均粒径400 $\mu$ mになるまで継続した  
。最後に5.0%相当量のP型ゼオライト(ゼオライトB)を添加して30秒攪  
拌して表面改質し香料を噴霧して界面活性剤含有粒子を得た。

得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群  
10 Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群H(平  
均粒径400 $\mu$ m、嵩密度0.80g/mL)を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Iの製造方法

下記表13に示す組成の内、蛍光増白剤、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウム粉  
砕品(炭酸ナトリウムを卓上型微粉碎機(スタッドミル63C型、アルピネ社製  
15 )で平均粒径30 $\mu$ mに粉碎したもの)を含む粉体原料(コーティング剤は除く  
)を流動層(株)パウレックス製、Glatton-POWREX、型番FD-W  
RT-20)に静置時の粉体層厚が200mmになる質量を添加した。その後、  
20℃の風(空気)を流動層内に送り、粉体が流動化したことを確認した後に $\alpha$ -  
SF-H( $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル)を流動化している粉体層に向  
20 け、上部より噴霧した。流動層内風速は流動化状態を確認しながら0.2~2.  
0m/sの範囲で調整しながら造粒操作を行った。

$\alpha$ -SF-Hは60℃で噴霧を行い、噴霧するためのノズルは噴霧角度70°  
の2流体ホローコーンノズルを使用した。噴霧速度は約400g/minで行っ  
た。 $\alpha$ -SF-Hの噴霧終了後、さらに20℃の風(空気)を流動層内に送り、  
25 240秒間熟成を行った。さらに、流動層より造粒物を排出し、転動ドラム(直  
径0.6m、長さ0.48m、厚さ1mm×幅12cm×長さ48cmの邪魔板  
4枚付き、回転数20rpm)内でA型ゼオライト4.5%相当量をコーティン  
グした。

その後、得られた粒子に35%過酸化水素水溶液(4.7%対粒子)を転動ド

ラム（直径0.6m、長さ0.48m、厚さ1mm×幅12cm×長さ48cmの邪魔板4枚付き、回転数20rpm）内で噴霧して漂白処理した後、流動性改善のために、さらにA型ゼオライト5.0%相当量をコーティングし、香料を噴霧した。

- 5 得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群I（平均粒径380 $\mu$ m、嵩密度0.50g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Jの製造方法

- 下記表13に示す組成のうち、ノニオン界面活性剤、4.2%相当量の粉碎助  
10 剤用及び2.0%相当量の表面被覆用のA型ゼオライト、モンモリロナイト、ホ  
ワイトカーボン、色素及び香料を除く成分を水に溶解もしくは分散させた水分4  
0%のスラリーを調製した後、向流式噴霧乾燥塔を用いて熱風温度300℃の条  
件で噴霧乾燥し平均粒径300 $\mu$ m、嵩密度0.45g/mL、水分3%の噴霧  
乾燥粒子を得た。この乾燥粒子と共に、モンモリロナイト、ホワイトカーボン、  
15 ノニオン界面活性剤及び水を連続ニーダー（（株）栗本鐵工所製、KRC-S4  
型）に投入し、捏和能力120kg/h、温度60℃の条件で捏和し、界面活性  
剤含有混練物を得た。

- この界面活性剤含有混練物を穴径10mmのダイスを装備したペレッタダブ  
ル（不二パウダル（株）製、EXDFJS-100型）を用いて押し出しつつ、  
20 カッターで切断し（カッター周速は5m/s）長さ5～30mm程度のペレット  
状界面活性剤含有成型物を得た。

- 次いで、得られたペレット状界面活性剤含有成型物に粉碎助剤としての粒子状  
A型ゼオライト（平均粒径180 $\mu$ m）を4.2%相当量添加し、冷風（10℃  
、15m/s）下で直列3段に配置したフィッツミル（ホソカワミクロン（株）  
25 製、DKA-3）を用いて粉碎した（スクリーン穴径：1段目/2段目/3段目  
＝8mm/6mm/3mm、回転数：全段3760rpm）。最後に水平円筒型  
転動混合機（円筒直径585mm、円筒長さ490mm、容器131.7Lのド  
ラム内部壁面に内部壁面とのクリアランス20mm、高さ45mmの邪魔板を2  
枚有するもの）で、充填率30容積%、回転数22rpm、25℃の条件で2.

0%相当量の微粉A型ゼオライトを加え、2分間転動し表面改質し、香料を噴霧した。

得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群J（平均粒径560 $\mu$ m、嵩密度0.80g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Kの製造方法

下記表13に示す組成のうち、炭酸ナトリウム、後添加用を除くA型ゼオライト、STPP等の粉体原料をミキサーに投入し、次に攪拌羽根、チョッパーを起動してから、蛍光増白剤とアニオン界面活性剤の酸前駆体（LAS-H）との混合液を、約6～7分かけてミキサー（レーディゲFKM50D）内に添加し、中和反応を行った（主軸回転数：150rpm（Fr数：2.24）、チョッパー回転数：2880rpm）。なお、ミキサーのジャケットには、冷却水を流して中和・造粒物の温度を制御して（ジャケット温度12℃、中和・造粒物温度56℃）、粒子を調製し、最後に2%相当量のA型ゼオライトを添加して30秒攪拌して表面改質し香料を噴霧して界面活性剤含有粒子を得た。

得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群K（平均粒径380 $\mu$ m、嵩密度0.80g/mL）を得た。

#### 界面活性剤含有粒子群Lの製造方法

深江工業製FS-1200高速ミキサー／造粒機を用いて、下記表13に示す組成の高嵩密度粉末洗剤を下記の操作のとおり750kg単位で調製した。

A型ゼオライトの一部、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、CMC-Na、層状珪酸塩、アクリル酸／マレイン酸共重合体のナトリウム塩、蛍光増白剤、石鹼をミキサーにより、攪拌機速度100rpm、剪断機速度2000rpmで60秒間ドライブレンドした。水（0.375%相当量）を加え、ミキサーを同じ攪拌機速度及び剪断機速度で90秒間作動させた。ミキサーを攪拌機速度80rpm、剪断機速度2000rpmで作動させながら、LAS-Hを300秒間で加えた。温度は、通水した冷却ジャケットで50℃以下に維持した。中和が完了した時点で、結合剤としての水（1.4%相当量）とノニオン界面活性剤とをミキ

サーに加え、攪拌機速度100rpm、剪断機速度2000rpmで180秒間粒状化处理した。温度は通水した冷却ジャケットにより50℃以下に維持した。このステップで得られた生成物は粒状固体であった。

ミキサーの剪断機を停止させ、攪拌機を速度90rpmで120秒間攪拌しながら、11%相当量のA型ゼオライトを添加して表面改質し香料を噴霧して界面活性剤含有粒子を得た。

得られた界面活性剤含有粒子の一部を着色するために、界面活性剤含有粒子群Aと同様の方法で色素の20%水分散液を噴霧し、界面活性剤含有粒子群L（平均粒径370μm、嵩密度0.85g/mL）を得た。

10

15

20

25

[表 12]

組成(%)	界面活性剤含有粒子群							
	A	B	C	D	E	F	G	H
$\alpha$ -SF-Na	11	12	-	1	-	13	-	3
LAS-K	8	-	15	-	-	-	-	-
LAS-Na	-	-	-	10	20	5	17	-
AOS-K	1	-	10	-	-	-	-	-
AOS-Na	-	-	-	-	-	-	3	-
AS-Na	-	-	-	1	3	-	-	-
石鹼	8	7	3	2	-	-	-	1
ノニオン界面活性剤 1	5	7	3	-	-	-	-	-
ノニオン界面活性剤 2	-	-	-	10	-	-	-	20
PEG6000	1	1	1	1	1	-	-	1
蛍光増白剤 A	0.1	0.0001	0.001	0.05	0.1	0.005	0.005	0.20
蛍光増白剤 B	-	-	-	0.06	-	0.005	0.08	-
1 号珪酸ナトリウム	-	-	5	-	5	-	8	-
硫酸ナトリウム	-	-	-	11	10	30	30	-
塩化ナトリウム	-	-	-	4	-	-	-	3
炭酸カルシウム	10	9	13	-	-	-	-	2
STPP	-	-	-	-	-	14	17	-
ゼオライト A	22	30	25	25	27	3	3	-
ゼオライト B	-	-	-	-	-	-	-	25
層状珪酸塩	-	-	-	8	10	-	-	8
ポリマー A	3	1	-	6	-	-	-	3
ポリマー B	-	-	-	-	2	1	1	-
HIDS	-	3	-	-	-	-	-	3
ASDA	-	-	-	3	-	-	-	-
MGDA	-	-	3	-	-	-	-	-
香料 A	0.15	0.15	-	-	-	-	-	0.2
香料 B	-	-	0.15	-	-	-	-	-
香料 C	-	-	-	0.15	0.2	-	-	-
香料 D	-	-	-	-	-	0.4	0.3	-
色素 A	0.02	0.02	0.02	-	0.02	-	0.02	0.02
色素 B	-	-	-	0.02	-	0.02	-	-
水分	8	8	7	6	7	5	5	8
炭酸ナトリウム	残部							
合計	100							



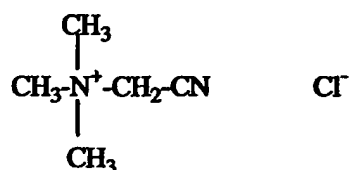
[表 1 3]

組成(%)	界面活性剤含有粒子群			
	I	J	K	L
$\alpha$ -SF-Na	35.5	—	—	—
LAS-Na	—	—	25	25
石鹼	—	—	—	1
ノニオン界面活性剤3	—	25	—	2
蛍光増白剤A	0.05	0.05	0.05	0.1
蛍光増白剤B	—	—	—	—
ホワイトカーボン	—	4	—	—
モンモリロナイト	—	7	—	—
層状珪酸塩	—	—	—	4
炭酸カリウム	5.5	—	—	—
STPP	—	—	7	—
ゼオライトA	9.5	25	23	35
ポリマーA	—	—	—	1
CMC-Na	—	—	—	1
硫酸ナトリウム	—	—	—	2
香料A	0.15	0.15	0.15	0.15
色素C	0.02	0.02	0.02	0.02
水分	6	7	5	10
炭酸ナトリウム	残部			
合計	100			

## 漂白活性化剤造粒物の調製

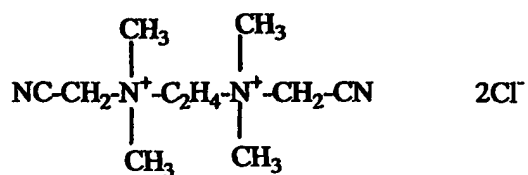
## 漂白活性化剤造粒物Eの調製方法

- 5 漂白活性化剤として下記式で表される化合物を用いた他は、漂白活性化剤造粒物Bと同様にして漂白活性化剤造粒物Eを調製した。



## 漂白活性化剤造粒物Fの調製方法

- 漂白活性化剤として下記式で表される化合物を用いた他は、漂白活性化剤造粒物Bと同様にして漂白活性化剤造粒物Fを調製した。



表中の略称成分は、以下のものを使用した。

(界面活性剤)

・ $\alpha$ -SF-Na : 炭素数14 : 炭素数16 = 18 : 82の $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル  
5 脂肪酸メチルエステル、硫酸ナトリウム、メチルサルフェート、過酸化水素、水等)

・ $\alpha$ -SF-H :  $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル (メチルエステル (パステルM-14、パステルM-16 (ライオンオレオケミカル (株) 製) を2 : 8で混合したもの) を特開2001-64248号公報の実施例1で開示されている  
10 方法に準拠してスルホン化し、エステル化工程後に抜き出し $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステルとしたもの)。表13中の配合量は、界面活性剤含有粒子調製時に炭酸ナトリウムで中和された $\alpha$ -SF-Naとしての質量%を示す。

・LAS-K : 直鎖アルキル (炭素数10~14) ベンゼンスルホン酸 (ライオン (株) 製ライボンLH-200 (LAS-H純分96%) を界面活性剤組成物  
15 調製時に48%水酸化カリウム水溶液で中和する)。表12中の配合量は、LAS-Kとしての質量%を示す。

・LAS-Na : 直鎖アルキル (炭素数10~14) ベンゼンスルホン酸 (ライオン (株) 製ライボンLH-200 (LAS-H純分96%) を界面活性剤組成物調製時に48%水酸化ナトリウム水溶液で中和する)。表12中の配合量は、  
20 LAS-Naとしての質量%を示す。

・LAS-H : 直鎖アルキル (炭素数10~14) ベンゼンスルホン酸 (ライオン (株) 製ライボンLH-200 (LAS-H純分96%)。表13中の配合量は、界面活性剤含有粒子調製時に炭酸ナトリウムで中和されたLAS-Naとしての質量%を示す。

25 ・AOS-K : 炭素数14~18のアルキル基をもつ $\alpha$ -オレフィンスルホン酸カリウム (ライオン (株) 製)

・AOS-Na : 炭素数14~18のアルキル基をもつ $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム (ライオン (株) 製)

・石鹼 : 炭素数12~18の脂肪酸ナトリウム (ライオン (株) 製、純分 : 67

％、タイター：40～45℃、脂肪酸組成：C12：11.7％、C14：0.4％、C16：29.2％、C18F0（ステアリン酸）：0.7％、C18F1（オレイン酸）：56.8％、C18F2（リノール酸）：1.2％、分子量：289）

- 5   ・AS-Na：炭素数10～18のアルキル基を持つアルキル硫酸ナトリウム塩（三洋化成工業（株）製 サンデットLNM）  
       ・ノニオン界面活性剤1：ECOROL 26（ECOGREEN社製炭素数12～16のアルキル基をもつアルコール）の酸化エチレン平均15モル付加体  
       ・ノニオン界面活性剤2：ECOROL 26（ECOGREEN社製炭素数12  
 10   ～16のアルキル基をもつアルコール）の酸化エチレン平均6モル付加体  
       ・ノニオン界面活性剤3：パステルM-181（ライオンオレオケミカル（株）製オレイン酸メチル）の酸化エチレン平均15モル付加体  
       ・PEG 6000：ライオン（株）製ポリエチレングリコール、商品名PEG # 6000M（平均分子量7300～9300）  
 15   ・カチオン界面活性剤：Praepagen HY（クラリアントジャパン社製 C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-Alkyl dihydroxyethyl methyl ammonium chloride）  
       （蛍光増白剤）  
       ・蛍光増白剤A：チノパールCBS-X（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製  
 20   ）  
       ・蛍光増白剤B：チノパールAMS-GX（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）  
       （ビルダー）  
       ・1号珪酸ナトリウム：JIS 1号珪酸ナトリウム（日本化学（株）製）  
 25   ・硫酸ナトリウム：中性無水芒硝（四国化成工業（株）製）  
       ・塩化ナトリウム：日精のやき塩C（日本製塩（株）製）  
       ・炭酸ナトリウム：重質炭酸ナトリウム（旭硝子（株）製、ソーダ灰）  
       ・炭酸カリウム：炭酸カリウム（旭硝子（株）製）  
       ・STPP：トリポリリン酸ナトリウム

- ・ゼオライトA：A型ゼオライト（水澤化学（株）製）
- ・ゼオライトB：P型ゼオライト（クロスフィールド社製 DOUCIL A24）
- ・層状珪酸塩：結晶性層状ケイ酸ナトリウム（クラリアントジャパン社製、SK
- 5 S-6）
- ・ポリマーA：アクリル酸／マレイン酸共重合体のナトリウム塩、BASF社製、商品名ソカランCP7
- ・ポリマーB：ポリアクリル酸ナトリウム、BASF社製、商品名ソカランPA30
- 10 ・HIDS：ヒドロキシイミノジコハク酸4ナトリウム
- ・ASDA：アスパラギン酸二酢酸4ナトリウム（三菱レイヨン製クレワットBi-ADS/ASDA-4Na）
- ・MGDA：メチルグリシン二酢酸3ナトリウム（BASF社製TrilonM）
- 15 ・クエン酸ナトリウム：精製クエン酸ナトリウムL（扶桑化学工業（株）製）（香料）
- ・香料A：特開2002-146399号公報[表11]～[表18]に示す香料組成物A
- ・香料B：特開2002-146399号公報[表11]～[表18]に示す香料組成物B
- 20 香料組成物B
- ・香料C：特開2002-146399号公報[表11]～[表18]に示す香料組成物C
- ・香料D：特開2002-146399号公報[表11]～[表18]に示す香料組成物D
- 25 （色素）
- ・色素A：群青（大日精化工業製、Ultramarine Blue）
- ・色素B：Pigment Green 7（大日精化工業製）
- ・色素C：アクリロニトリル／スチレン／アクリル酸を構成モノマーとし、水分散系におけるラジカル乳化重合にて得られる平均粒子径0.35μmの球状樹脂

粒子に、樹脂分に対して約1%のC. I. BASIC RED-1を重合樹脂懸濁液に加え、加熱処理して得られた桃色の蛍光顔料水分散体。

(過炭酸塩)

- ・過炭酸塩：ケイ酸とホウ酸ナトリウムでコーティングした被覆過炭酸ナトリウム（三菱ガス化学（株）製 商品名：SPC-D、有効酸素量13.2%、平均粒径760 $\mu$ m）

(漂白活性化剤造粒物)

- ・漂白活性化剤造粒物A：テトラアセチルエチレンジアミン造粒物（クラリアントジャパン社製、商品名Peractive AN）
- 10 ・漂白活性化剤造粒物B：前記漂白活性化剤造粒物Bの調製方法により得られた漂白活性化剤造粒物
- ・漂白活性化剤造粒物C：前記漂白活性化剤造粒物Cの調製方法により得られた漂白活性化剤造粒物
- ・漂白活性化剤造粒物D：前記漂白活性化剤造粒物Dの調製方法により得られた
- 15 漂白活性化剤造粒物
- ・漂白活性化剤造粒物E：前記漂白活性化剤造粒物Eの調製方法により得られた漂白活性化剤造粒物
- ・漂白活性化剤造粒物F：前記漂白活性化剤造粒物Fの調製方法により得られた漂白活性化剤造粒物

20 (非晶質珪酸塩)

- ・非晶質珪酸塩A：Britesil H24 (PQ Corporation 製)
- ・非晶質珪酸塩B：Britesil C24 (PQ Corporation 製)
- 25 ・非晶質珪酸塩C：Britesil H20 (PQ Corporation 製)
- ・非晶質珪酸塩D：Britesil C20 (PQ Corporation 製)
- ・非晶質珪酸塩E：炭酸ナトリウムと非晶質アルカリ金属珪酸塩の複合体NAB

## ION15 (Rhodia 製)

## (酵素)

- ・ 酵素A : エバラーゼ 8 T (ノボザイムズ製) / LIPEX 50 T (ノボザイムズ製) / ターマミル 60 T (ノボザイムズ製) / セルザイム 0.7 T (ノボザイムズ製) = 5 / 2 / 1 / 2 (質量比) の混合物

- ・ 酵素B : カンナーゼ 12 T (ノボザイムズ製) / LIPEX 50 T (ノボザイムズ製) / ターマミル 60 T (ノボザイムズ製) / セルザイム 0.7 T (ノボザイムズ製) = 5 / 2 / 1 / 2 (質量比) の混合物

## (他成分)

- ・ ベントナイト : Laundrosil PR414 (SUD-CHEMIE 社製)

- ・ 4-メトキシフェノール : 川口化学工業 (株) 製 (商品名 : MQ-F)

- ・ BHT : ジ-tert-ブチルーヒドロキシトルエン 日揮ユニバーサル (株) 製 (商品名 : BHT-C)

- ・ 4ホウ酸ナトリウム : 4ホウ酸ナトリウム・5水塩 (商品名 : Neobor, Borax 社製)

- ・ HEDP-4Na : 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸 4 ナトリウム (商品名 : デイクエスト 2016D, ソルーシア・ジャパン (株) 製)

- ・ EDTMP : エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) -Na (商品名 : BRIQUEST (登録商標) 422, ALBRIGHT & WILSON 社製)

- ・ モンモリロナイト : モンモリロナイト (SUD-CHEMIE 社製 ラウンドロジル粉末)

- ・ ホワイトカーボン : シリカの微粉末 ( (株) トクヤマ 製、トクシールN)

- ・ CMC-Na : 表4のパウダー4と同じ

- (パウダー)

- ・ パウダー1~4は表4に示す。

## (漂白活性化触媒)

- ・ 触媒1~5は前記と同様。

## (漂白活性化剤)

- ・漂白活性化剤 1 ～ 4 は前記と同様。

5

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. (a) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物、(b) 粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダー、及び(c) (c-1) 漂白活性触媒及び/又は(c-2) 漂白活性化剤を含有してなることを特徴とする漂白剤組成物。  
5
2. (a) 水に溶解して過酸化水素を発生する過酸化物、(b) 粉末セルロース、シルクパウダー、ウールパウダー、ナイロンパウダー、ポリウレタンパウダーから選ばれる水不溶性又は水難溶性繊維パウダー、(c) (c-1) 漂白活性化触媒又は(c-1) 漂白活性化触媒と(c-2) 漂白活性化剤、及び(d) 界面活性剤を含有してなる漂白洗浄剤組成物。  
10
3. (d) 成分の含有量が10～50質量%であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の漂白洗浄剤組成物。
4. (a) 成分が過炭酸ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第1～3  
15 のいずれか1項記載の組成物。
5. (a) 成分が、被覆過炭酸ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第4項記載の組成物。
6. (b) 成分が粉末セルロースであることを特徴とする請求の範囲第1～5のいずれか1項記載の組成物。
- 20 7. (c-1) 成分を含有し、(c-1) 成分の漂白活性化触媒がマンガンを含むことを特徴とする請求の範囲第1～6のいずれか1項記載の組成物。
8. (c-1) 成分の漂白活性化触媒が(トリス(サリチリデンイミノエチル)アミン)-マンガン錯体であることを特徴とする請求の範囲第7項記載の組成物。  
。
- 25 9. (c-1) 成分を組成物中に0.001～1質量%含有することを特徴とする請求の範囲第1～8のいずれか1項記載の組成物。
10. (c-2) 成分を含有し、(c-2) 成分の漂白活性化剤が4-デカノイルオキシ安息香酸又は4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第1～9のいずれか1項記載の組成物。



11. (c-1) 及び (c-2) 成分を含有し、(c-1) 成分の漂白活性化触媒が (トリス (サリチリデンイミノエチル) アミン) -マンガン錯体であり、(c-2) 成分の漂白活性化剤が 4-デカノイルオキシ安息香酸又は 4-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第 1
- 5 ~ 9 のいずれか 1 項記載の組成物。
12. (b) 成分と (c) 成分とを含む造粒物又は成型物を含有することを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の組成物。
13. 造粒物又は成型物中に、バインダー化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第 12 項記載の組成物。
- 10 14. バインダー化合物が平均分子量 2600 ~ 9300 のポリエチレングリコールであることを特徴とする請求の範囲第 13 項記載の組成物。
- 15 15. さらに、造粒物又は成型物中に界面活性剤を含むことを特徴とする請求の範囲第 12 ~ 14 のいずれか 1 項記載の組成物。
16. (b) 成分の含有量が、造粒物又は成型物中 3 ~ 50 質量%であることを特徴とする請求の範囲第 12 ~ 15 のいずれか 1 項記載の組成物。
17. (b) 成分の含有量が、組成物中 0.05 ~ 3 質量%であることを特徴とする請求の範囲第 12 ~ 16 のいずれか 1 項記載の漂白剤組成物。
18. (b) 成分の含有量が、組成物中 0.005 ~ 1 質量%であることを特徴とする請求の範囲第 12 ~ 16 のいずれか 1 項記載の漂白洗浄剤組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05700

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C11D3/395, C11D3/37, C11D7/54, C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11D1/00-17/08, D06L3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-64574 A (Lion Corp.), 05 March, 2003 (05.03.03), Claims; cleaning agents B and C on table 1; Par. Nos. [0029], [0040] (Family: none)	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>
X Y	EP 1007616 A1 (Henkel KGaA), 14 June, 2000 (14.06.00), Claims; examples & JP 2002-502456 A Claims; page 14, 6th to 5th lines from the bottom; page 17, 6th line from the bottom; examples	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
30 June, 2003 (30.06.03)

Date of mailing of the international search report  
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05700

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2000-192098 A (Lion Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; Par. Nos. [0012], [0026] to [0030], [0074]; table 7; examples 3E, 4 to 6	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>
X <u>Y</u>	WO 01/002526 A1 (THE PROCTER AND GAMBLE CO.), 11 January, 2001 (11.01.01), Claims; examples & JP 2003-518522 A Claims; Par. No. [0033]; examples	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>
X <u>Y</u>	JP 2002-294297 A (Kao Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claim 2, Par. No. [0030]; example 4 (Family: none)	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>
Y	JP 2003-89800 A (Lion Corp.), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims 1, 3; Par. No. [0048]; examples (Family: none)	2, 7-9, 11
A	WO 99/60087 A1 (Henkel KGaA), 25 November, 1999 (25.11.99), & JP 2002-515538 A	1-18
E, X	JP 2003-171690 A (Lion Corp.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims; examples (Family: none)	1-18
E, X	JP 2003-171697 A (Lion Corp.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims; examples (Family: none)	1-18

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>. C11D3/395, C11D3/37, C11D7/54, C11D17/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>. C11D1/00-17/08, D06L3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X <u>Y</u>	JP 2003-64574 A(ライオン株式会社)2003. 03. 05 特許請求の範囲、表1の洗剤種BとC、段落0029, 0040 (ファミリーなし)	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>
X <u>Y</u>	EP 1007616 A1(ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン)2000. 06. 14 特許請求の範囲、実施例 & JP 2002-502456 A 特許請求の範囲、第14頁下から6~5行、第17 頁下から6行、実施例	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 06. 03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X <u>Y</u>	JP 2000-192098 A(ライオン株式会社)2000. 07. 11 特許請求の範囲、段落0012, 0016, 0026-0030, 0074, 表 7 の実施例 3 の E、実施例 4~6 (ファミリーなし)	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>
X <u>Y</u>	WO 01/002526 A1 (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 2001. 01. 11 特許請求の範囲、実施例 & JP 2003-518522 A 特許請求の範囲、 段落0033、実施例	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>
X <u>Y</u>	JP 2002-294297 A(花王株式会社)2002. 10. 09 請求項 2, 段落0030、実施例 4 (ファミリーなし)	1, 3-6, 10, 12-18 <u>2, 7-9, 11</u>
Y	JP 2003-89800 A(ライオン株式会社)2003. 03. 28 請求項 1, 3、段落0048、実施例 (ファミリーなし)	2, 7-9, 11
A	WO 99/60087 A1 (ヘンケル・コマンデ・イット・ゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン) 1999. 11. 25 & JP 2002-515538 A	1-18
E, X	JP 2003-171690 A(ライオン株式会社)2003. 06. 20 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-18
E, X	JP 2003-171697 A(ライオン株式会社)2003. 06. 20 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-18